

Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

R. ABEGG-Breslau, J. M. VAN BEMMELEN-Leiden, M. BERTHELOT-Paris,
B. BRAUNER-Prag, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen,
W. CROOKES-London, A. DITTE-Paris, C. FRIEDHEIM-Bern, W. GIBBS-
Newport, F. HABER-Karlsruhe, W. HEMPEL-Dresden, J. H. VAN'T HOFF-
Berlin, S. M. JÖRGENSEN-Kopenhagen, F. KEHRMANN-Genf, K. KRAUT-
Hannover, F. W. KÜSTER-Charlottenburg, G. LUNGE-Zürich, J. W.
MALLET-Virginia, D. MENDELEJEFF-St. Petersburg, H. MOISSAN-Paris,
L. MOND-London, W. NERNST-Berlin, TH. W. RICHARDS-Cambridge,
Mass., H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM-Amsterdam, H. E. ROSCOE-London,
A. ROSENHEIM-Berlin, K. SEUBERT-Hannover, W. SPRING-Lüttich,
T. E. THORPE-London und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann und **Richard Lorenz**
in Göttingen in Zürich.

Einundfünfzigster Band.

Mit 61 Figuren im Text und 4 Tafeln.

Hamburg und Leipzig.

Verlag von Leopold Voss.

1906.



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1.

Ausgegeben am 18. Oktober 1906.

	Seite
HANS PICK und R. ABEGG, Untersuchungen über die Elektroaffinität der Anionen II. Das Nitrit-Ion und sein Gleichgewicht mit Nitrat und NO. Mit 1 Figur im Text. (8. August 1906.)	1
J. OLIE jr., Gleichgewichte und Umwandlungen der isomeren Chromchloridhydrate. Mit 5 Figuren im Text und 1 Tafel. (20. Juli 1906.)	29
RICHARD LORENZ und W. RUCKSTUHL, Kaliumbleichloride. Mit 2 Figuren im Text. (5. September 1906.)	71
RICHARD LORENZ und HANS HAUSER, Zur Oxydtheorie der Knallgaskette. (21. August 1906.)	81
ERNST BECKMANN, Molekulargrößen einiger anorganischer Körper. Mit 2 Figuren im Text. (4. August 1906.)	96
R. HARMAN ASHLEY, Die Analyse von Dithionsäure und von Dithionaten. (22. August 1906.)	116
SETH E. MOODY, Die Hydrolyse der Salze von Eisen, Chrom, Zinn, Kobalt, Nickel und Zink in Gegenwart von Jodiden und Jodaten. Mit 1 Figur im Text. (22. August 1906.)	121
ERNST JÄNECKE, Über eine neue Darstellungsform der wässerigen Lösungen zweier und dreier gleichioniger Salze, reziproker Salzpaare und der VAN'T HOFFSchen Untersuchungen über ozeanische Salzablagerungen. Mit 14 Figuren im Text. (3. August 1906.)	132
ALBERT HILEMAN, Die Abscheidung und alkalimetrische Bestimmung von Siliciumfluorid bei der Analyse von Fluoriden. Mit 1 Figur im Text. (22. August 1906.)	158
GREGORY PAUL BAXTER und FLETCHER BARKER COFFIN, Revision des Atomgewichtes von Kobalt. 4. Mitteilung: Die Analyse von Kobaltchlorid. (25. August 1906.)	171

Heft 2.

Ausgegeben am 13. November 1906.

M. LE BLANC und K. NOVOTNÝ, Über die Kaustizierung von Natriumkarbonat und Kaliumkarbonat im Kalk. Mit 1 Figur im Text. (18. August 1906.)	181
GREGORY PAUL BAXTER und MURRAY ARNOLD HINES, Revision des Atomgewichtes von Mangan. (5. September 1906.)	202

	Seite
RUDOLF RUER, Über die Legierungen des Palladiums mit Kupfer. Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel. (25. August 1906.)	223
B. M. MARGOSCHES, Beiträge zur Kenntnis des Silbermonochromats. II. Mitteilung. (18. September 1906.)	231
ERNST BECKMANN, Molekulargröße anorganischer Verbindungen in siedendem Chinolin. (4. August 1906.)	236
F. HABER und F. FLEISCHMANN, Über die Knallgaskette. I. Mitteilung. Mit 3 Figuren im Text. (31. August 1906.)	245

Heft 3.

Ausgegeben am 8. Dezember 1906.

F. HABER und GLYN W. A. FOSTER, Über die Knallgaskette. II. Mitteilung. 31. August 1906.)	289
RUDOLF RUER, Über die Legierungen des Palladiums mit Silber. Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel. (13. September 1906.)	315
F. DOLEZALEK und K. FINCKH, Löslichkeit und Oxydationspotential von Plumbisulfat. Mit 1 Figur im Text. (25. September 1906.)	320
MASUMI CHIKASHIGÉ, Über Wismut-Thalliumlegierungen. XXXVI. Mit 2 Figuren im Text. (6. Oktober 1906.)	328
F. HABER und F. FLEISCHMANN, Über die umkehrbare Einwirkung von Sauerstoff auf Chlormagnesium. Mit 1 Figur im Text. (11. September 1906.)	336
MAX GRÖGER, Über die Chromate des Nickels. (16. Oktober 1906.)	348
F. HABER, Über die Knallgaskette. III. Mitteilung. (14. September 1906.)	356
WILH. MOLDENHAUER, Über die Einwirkung von Sauerstoff und Wasserdampf auf Chlormagnesium. Mit 3 Figuren im Text. (26. September 1906.)	369
RUDOLF RUER, Über die Legierungen des Palladiums mit Gold. Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel. (10. Oktober 1906.)	391

Heft 4.

Ausgegeben am 18. Dezember 1906.

W. GUERTLER, Über die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen. XXXVII. Mit 21 Figuren im Text. (8. Oktober 1906.)	397
Autorenregister für die Bände 49, 50, 51	434
Sachregister für die Bände 49, 50, 51	439

Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 51.

Untersuchungen über die Elektroaffinität der Anionen II.¹

Das Nitrit-Ion und sein Gleichgewicht mit Nitrat und NO.

Nach der Dissertation² von HANS PICK

bearbeitet von R. ABEGG.

Mit 1 Figur im Text.

Inhalt: I. Löslichkeit und Löslichkeitsprodukt von AgNO_2 . — II. Gleichgewicht AgNO_2 mit Ag , NO , AgNO_3 . Stabilität der Nitrite. — III. Der Silbernitritkomplex. — IV. Quecksilbernitritkomplex. — Zusammenfassung und Schlussfolgerungen.

Für die Anionen haben sich vielfach die Löslichkeitsverhältnisse und die Komplexbildung ihrer Schwermetallsalze als charakteristisch erwiesen. Den geeignetsten Ausgangspunkt für die Untersuchung des Nitrit-Ions bot sein einziges mäßig schwerlösliches Salz, das Silbernitrit.

I. Die Löslichkeit und das Löslichkeitsprodukt des Silbernitrits.

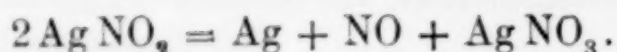
Über die Löslichkeit des Silbernitrits liegen in der Literatur widersprechende Angaben vor. Die erste genauere Bestimmung wurde von NIEMENTOWSKI und ROSZKOWSKI³ gemacht. Sie bestimmten die Löslichkeit bei 15° . Merkwürdigerweise erhielten sie, wenn sie zuerst bei 50° sättigten und dann die Temperatur auf 15° erniedrigten, einen kleineren Sättigungswert, obwohl die Löslichkeit mit der Temperatur beträchtlich steigt. Wir stellten daher neue Löslichkeitsversuche bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0° und 33° an und konnten konstatieren, daß das Verhalten des Silbernitrits ein völlig normales ist, d. h. daß sich die Werte für die Sättigungskonzentrationen bei Annäherung von höherer und tieferer Temperatur in gleicher Weise bis auf die Versuchsfehler reproduzieren lassen. Allerdings ist die Bestimmung der Löslichkeit, wie

¹ Siehe *Z. anorg. Chem.* **45** (1905), 293. Das Oxalat-Ion.

² Breslau 1906.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* **22** (1897), 145.

sich zeigte, nach oben hin begrenzt, denn bereits bei 40° zersetzt sich das Silbernitrit (vgl. Teil II) in erheblichem Masse unter Abscheidung von metallischem Silber gemäß der Gleichung



Beim Öffnen einer Flasche mit Silbernitritlösung, die auf 50° erhitzt worden war, entstand braunes NO₂, während die geschlossene Flasche kein gefärbtes Gas zeigte. Titrierte man eine solche Lösung, so fand man einen weit größeren Gehalt an Silber als an Nitrit.

Der Silbergehalt wurde durch Titration mit Rhodankalium und Ferrisulfat als Indikator, die Nitritbestimmung durch Titration mit Permanganat ausgeführt. Waren Lösungen mit hohem Nitritgehalt zu bestimmen, so mußte das Ansäuern der Lösung für die Oxydation durch Permanganat sehr vorsichtig ausgeführt werden, da sonst N₂O₃ entwich. Es empfahl sich daher, erst eine ungefähre Bestimmung auszuführen, und dann bei einer weiteren Bestimmung zunächst die nahezu ausreichende Menge Permanganat zuzusetzen, darauf vorsichtig anzusäuern und erst dann die Titration zu Ende zu führen.

NIEMENTOWSKI und ROSZKOWSKI geben ihre Bestimmungsmethode nicht an. Sollten sie jedoch den Gehalt an Silbernitrit nur durch Permanganattitration bestimmt haben, so wäre eine Erklärung für ihre merkwürdige Beobachtung leicht zu geben. Sie erhitzten ihre Lösungen vorübergehend auf 50°. Dabei bildete sich durch Zersetzung (die sie übrigens nicht bemerkt haben) Silbernitrat. Dieses muß als gleichioniger Zusatz eine Löslichkeitserniedrigung des Silbernitrits hervorrufen (s. u.). Erniedrigten sie also die Temperatur wieder auf 15°, so mußte zur Aufrechterhaltung des Löslichkeitsproduktes

$$[\text{Ag}'] \cdot [\text{NO}_2'] = L$$

die Konzentration der NO₂'-Ionen kleiner sein als für reine Silbernitritlösungen, in denen $[\text{Ag}'] = [\text{NO}_2']$.

Die folgende Tabelle 1 enthält die Resultate dreier voneinander unabhängiger Löslichkeitsversuche bei 25°.

Da die Nitritlösungen sehr verdünnt waren und die Permanganattitration in diesem Falle zu keinem scharfen Umschlag führt, weil die Oxydation der letzten Spuren Nitrit durch verdünntes Permanganat nur sehr träge verläuft, wurde stets mit einigen Tropfen Permanganat über- und mit Oxalat zurücktitriert, wodurch sich gut übereinstimmende Resultate erzielen ließen. Wie man sieht, besteht

Tabelle 1.

Nr.	Silbergehalt Mol/l	Nitritgehalt Mol/l	Differenz
1	0.0267	0.0257	0.0010
2	0.0266	0.0257	0.0009
3	0.0266	0.0259	0.0007

aber stets eine kleine Differenz zwischen dem Nitrit- und Silbergehalt, die wir anfänglich für eine analytische Ungenauigkeit hielten. Da jedoch mit verschiedenen Titrationslösungen immer wieder eine Abweichung im gleichen Sinne gefunden wurde, müssen wir annehmen, daß auch bereits bei 25° die oben erwähnte Zersetzung des Silbernitrits, allerdings nur sehr langsam und in geringem Umfange, vor sich geht. In den Versuchen der Tabelle 1 liegen also eigentlich nicht Löslichkeiten von reinem Silbernitrit, sondern Löslichkeiten des Salzes unter Nitratzusatz vor, dessen Konzentration durch die kleine Differenz gegeben wird. Da später noch Versuche unter Silbernitratzusatz gemacht wurden, kann man die kleine Korrektur für nitratfreie Lösung durch Extrapolation anbringen und erhält dann für die Löslichkeit des reinen Silbernitrits bei 25°

$$c = 0.0260 \text{ Mol/l.}^1$$

Für die Bestimmung der Löslichkeit bei anderen Temperaturen wurde von dieser Korrektur abgesehen, da sie, bereits bei 25° ihrem Betrage nach unwesentlich, für niedrigere Temperaturen noch geringer werden dürfte. Nur der Wert bei 33° ist von geringerer Zuverlässigkeit. Alle Gleichgewichte stellten sich nach etwa eintägigem Schütteln im Thermostaten gut ein.

Tabelle 2.

Temperatur	AgNO ₂ Löslichkeit Mol/l	Temperatur	AgNO ₂ Löslichkeit Mol/l
0°	0.0113	18°	0.0216
8°	0.0159	25°	0.0260
14°	0.0189	33°	0.0370
16°	0.0203		

¹ LEY und SCHÄFER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **39** (1906), 1263, fanden neuerdings in guter Übereinstimmung mit unseren Wert 0.0263 Mol/l.

Da Silbernitrit ein ziemlich schwer lösliches Salz ist, lag die Vermutung nahe, daß es in Sättigungskonzentration vollständig in seine Ionen dissoziiert sei. Wenn dies der Fall ist, dann ist sein Löslichkeitsprodukt

$$L = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{NO}_2^-]$$

gleich dem Quadrat seiner Löslichkeit. Das Produkt $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NO}_2^-]$ muß aber auch konstant bleiben beim Zusatz weiterer Ag^+ -Ionen, die man z. B. in Gestalt von Silbernitrat in die Lösung bringt. Dann müßte die Löslichkeit des Silbernitrits gemäß der NERNSTschen Theorie der Löslichkeitserniedrigung proportional dem Zusatz von dissoziiertem Silbernitrat sinken. Dies ist jedoch nicht der Fall.¹ Während NAUMANN und RÜCKER hieraus den Schluß zogen, daß die Theorie unzulänglich sei, gelang es uns, unter der Annahme unvollständiger Dissoziation des Silbernitrits die Konstanz des Löslichkeitsproduktes zu beweisen.

Es wurde zunächst durch Potentialmessung der Silber-Ionengehalt einer bei 25° mit AgNO_2 gesättigten, also 0.0265 Ag-normalen Lösung ermittelt.

Das Potential der gesättigten Silbernitritlösung gegen eine 0.0224 Ag^+ -Ionen-normale Silbernitratlösung ergab sich zu +0.011 V. Somit ist nach der NERNSTschen Formel

$$0.011 = 0.059 \log \frac{0.0224}{[\text{Ag}^+]_x},$$

woraus für den Silberionengehalt der gesättigten Silbernitritlösung

$$[\text{Ag}^+]_x = 0.0146$$

folgt. Demnach ist von 0.0265 Mol gelösten Silbers nur 0.0146 Mol als Ag^+ -Ion, daher 0.0119 Mol. undissoziiertes AgNO_2 vorhanden und der Dissoziationsgrad dieser Lösung beträgt $\alpha = 0.55$ d. h. die gesättigte Nitritlösung ist nur wenig mehr als zur Hälfte dissoziiert.² Auf dieses Resultat deuten auch Leitfähigkeitsmessungen von ROSZKOWSKI und NIEMENTOWSKI hin. Wie wir später (Teil III) sehen werden, müssen jedoch auch diese Zahlen wegen Komplexbildung noch eine kleine Korrektur erleiden.

¹ Vgl. NAUMANN und RÜCKER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **38** (1905), 2292 und ABEGG und PICK, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **38** (1905), 2571.

² LEY und SCHÄFER berechnen aus Leitfähigkeitsmessungen $\alpha = 0.59$.

Zur Bestätigung des gefundenen Dissoziationswertes wurden nunmehr Löslichkeitsuntersuchungen bei Nitratzusatz gemacht. Durch Titration wurde der Silber- und Nitritgehalt ermittelt. Die Differenz gab das Silbernitrat. Die Dissoziation des letzteren wurde aus Leitfähigkeiten berechnet, wie sie KOHLRAUSCH und HOLBORN¹ nach Messungen von LÖB und NERNST angeben. Die Dissoziation des Silbernitrats wurde als unbeeinflusst durch das Silbernitrit angesehen, da der starke Elektrolyt AgNO_3 wohl kaum durch geringe Mengen des schwächeren Silbernitrits beeinflusst wird². Die Menge dissoziierten Silbernitrits wurde erhalten, indem man vom Gesamtnitrit die oben berechnete Menge undissoziierten Nitrits abzog, die in jeder gesättigten Lösung zugegen sein muß und im Sinne der NERNSTschen Theorie durch Zusätze nicht variiert wird. Die in dieser Weise berechneten Werte von L zeigen gute Konstanz, wie Tabelle 3 lehrt, dagegen zeigen die Werte der Spalte 4, welche das Produkt aus Gesamtsilber und Gesamtnitrit darstellen, naturgemäfs keine Konstanz.

Tabelle 3.

Nr.	1. Silberkonz. durch Titration bestimmt	2. Nitritkonz. durch Titration bestimmt	3. AgNO_3 als Differenz	4. Silber \times Nitrit	5. $L_{250} =$ $[\text{Ag}][\text{NO}_2]$
1	0.0260	0.0260	0.0000	$6.8 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$
2	0.0363	0.0209	0.0154	$7.6 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$
3	0.0510	0.0174	0.0336	$8.7 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$
4	0.0735	0.0156	0.0579	$11.5 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$

Somit verbindet sich das Resultat der Potentialmessung mit der rein chemischen Untersuchung zu einem befriedigenden Ergebnis.

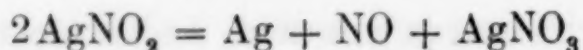
II. Das Gleichgewicht des Silbernitrits mit Silbernitrat, Stickoxyd und Silber.

Wie bereits im vorigen Teil gelegentlich der Löslichkeitsversuche mit Silbernitrit erwähnt wurde, zersetzt sich die Lösung dieses Salzes bei Temperaturen von etwa 40° an merklich unter Abgabe von Stickoxyd und Ausscheidung von metallischem Silber. Da über

¹ KOHLRAUSCH und HOLBORN, Das Leitvermögen der Elektrolyte (1898), Seite 162.

² Vergl. z. B. ABEGG, Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation, S. 46, Stuttgart 1903.

diese Zersetzung, wie überhaupt über die aller Nitrite, in der Literatur nur unbestimmte, zum Teil einander widersprechende Angaben vorlagen, untersuchten wir den Vorgang näher. Bei Abschluß der Luft war das entstehende Gas farblos, erst bei Berührung mit dem Luftsauerstoff entstand braunes NO_2 . Das abgeschiedene Silber war ein fast rein weißes, feines Pulver. Ferner reicherten sich die Lösungen an Silberion an, während Nitrit verschwand. Es war daher anzunehmen, daß Nitrat entstand, und die Reaktion nach der Gleichung



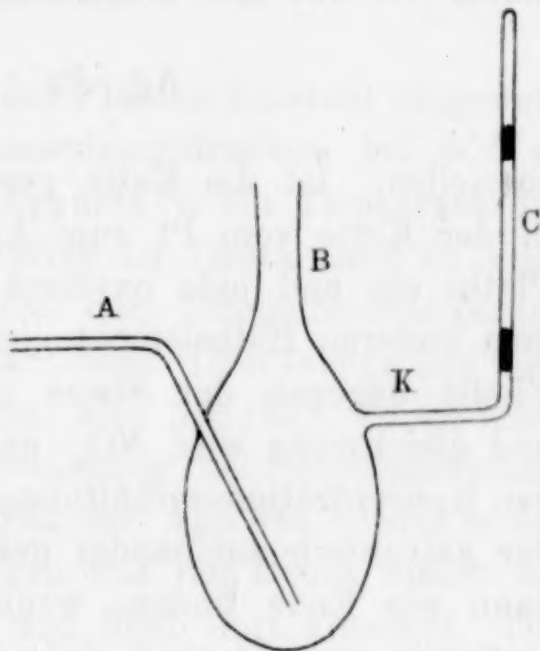
verlief. Um diese Vermutung zu bestätigen, wurde folgendermaßen verfahren: 3.0176 g Silbernitrit wurden in ein 100 ccm-Meßkölbchen gebracht, mit etwas Wasser versetzt und offen auf dem Wasserbade erhitzt. Es entwickelte sich Stickoxyd, und Silber schied sich ab. Nach Verlauf von 24 Stunden hatte sich alles Nitrit zersetzt. Darauf wurde mit Wasser auf das Volumen 100 ccm aufgefüllt, 10.02 ccm in eine gewogene Platinschale abpipettiert und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wog 0.2626 g. Er wurde wieder gelöst, mit Cyankali versetzt und das Silber auf der Platinschale elektrolytisch abgeschieden. Das Gewicht des abgeschiedenen Silbers betrug 0.1659 g, somit 63.1 % des Lösungsrückstandes, während Silbernitrat 63.5 % Silber theoretisch enthält. Somit war der Übergang in Silbernitrat erwiesen. Ferner ergibt sich, daß die analysierte Lösung 0.1534 n. an Silber war, während sie 0.1960 n. gewesen wäre, wenn sich alles Silbernitrit darin ohne Abscheidung von Silber gelöst hätte. Somit sind 78.3 % Silber von der Gesamtmenge in Lösung geblieben. Wäre die Reaktion glatt nach der obigen Gleichung verlaufen, so hätten es nur 50 % sein dürfen. Somit war zu viel Nitrat entstanden. Durch weitere Versuche liefs sich nachweisen, daß bei Sauerstoffausschluß innerhalb der Versuchsfehler die Hälfte des Silbers metallisch abgeschieden wird.

Es scheint also, daß der Sauerstoff Nitrit direkt äußerst rasch zu Nitrat oxydieren kann. Nun wurde aber sonst bei Silbernitritlösungen oder Nitrit-Nitratgemischen stets beobachtet, daß sie recht beständig waren; eine Lösung, die an Silbernitrit gesättigt und in der festes Salz Bodenkörper war, blieb in ihrem Silbergehalt beim Stehen einige Zeit praktisch konstant. Blieb jedoch eine Lösung, in der sich der obige Zersetzungs Vorgang abgespielt hatte und in der AgNO_2 und Silber Bodenkörper waren, bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so wuchs ihr Silbergehalt rasch. Demnach wirkt das fein

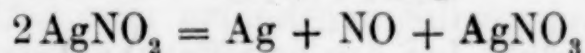
verteilte Silber, das bei jener Reaktion entstand, auf die direkte Oxydation des Silbernitrits zu Nitrat durch Luftsauerstoff katalytisch stark beschleunigend.

Weiter wurde festgestellt, daß die Zersetzung des Silbernitrits zu einem meßbaren Gleichgewichtszustande mit einem bestimmten NO-Druck führt.

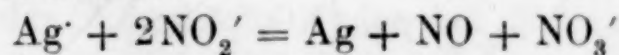
Nach einigen Vorversuchen¹ wurde folgende Versuchsmethode gewählt. Das Reaktionsgemisch wurde in Flaschen aus dickwandigem Glase untergebracht, welche die aus der Figur ersichtliche Gestalt hatten. Seitlich war ein oben geschlossenes Kapillarrohr *K* angeschmolzen, in dem sich zwei Quecksilberfäden befanden, die ein Luftvolumen *C* einschlossen². In die Flasche wurde Silbernitrit gebracht, und zwar in so großer Menge, daß es stets Bodenkörper blieb. Ein zweites Rohr führte bis auf den Boden des Gefäßes. Durch dieses wurde vor dem Beginn des Versuches NO eingeleitet, bis alle Luft ausgetrieben war, dann bei *B* und schließlich bei *A* abgeschmolzen. Alsdann wurde die Flasche in ein Wasserbad gebracht, das durch einen hohlen Mantel mit siedendem Aceton ziemlich genau auf 55° gehalten wurde. Aus der Verkleinerung des Raumes *C* konnte man unter Berücksichtigung des anfänglichen äußeren Barometerdruckes vor dem Zuschmelzen, sowie einiger kleiner Korrekturen den in der Flasche herrschenden Druck ziemlich genau messen. Nach etwa 8—10 Tagen stellte sich ein Gleichgewichtszustand ein.



Da die Reaktion nach der Gleichung



oder in Ionenschreibweise



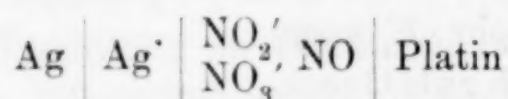
verlief, muß die Konstante des Gleichgewichtes

$$k = \frac{p_{\text{NO}} [\text{NO}_3']}{[\text{Ag}^+] [\text{NO}_2']^2}$$

¹ Siehe Dissertation.

² Vergl. TAMMANN und NERNST, *Zeitschr. physik. Chem.* 9 (1892), 6.

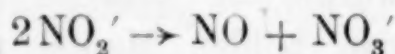
sein, wo unter p_{NO} der Druck des Stickoxyds im Gleichgewicht zu verstehen ist. Silbermetall ist fester Bodenkörper, also von invariabler Konzentration. Wie man sieht, handelt es sich hier um einen Oxydations-Reduktionsvorgang. Zwei dreiwertige Stickstoffatome werden in ein zwei- und ein fünfwertiges umgewandelt, haben also nach der Reaktion zusammen sieben Wertigkeiten, während sie vorher nur sechs hatten.¹ Diese eine Valenzladung muß das ionisierte Silber hergeben, welches dabei seinerseits in den metallischen Zustand übergeht. Wir können uns diese beiden Vorgänge getrennt denken, indem wir uns eine elektromotorische Kette



vorstellen. Ist die Kette geschlossen und geht z. B. der + Strom in der Kette vom Pt zum Ag, so treten positive Elektronen am Platin ein und jede oxydiert $2\text{NO}_2'$ zu NO_3' und NO, während in dem anderen Halbelement gleichzeitig Ag^+ -Ion zu Ag entladen wird. Fließt dagegen der Strom umgekehrt, so geht Silber in Lösung, und gleichzeitig wird NO_3' und NO in $2\text{NO}_2'$ übergeführt. Je nach den Konzentrationsverhältnissen wird das eine oder das andere Paar der galvanisch aneinander gekoppelten Vorgänge eintreten und erst dann ein Ende finden, wenn Gleichgewicht, d. h. solche Konzentrationen erreicht sind, daß die Tendenzen



und



einander gleich sind. Für diesen Zustand muß also

$$k = \frac{p_{\text{NO}} [\text{NO}_3']}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NO}_2']^2}$$

bestehen.

Da wir in unseren Versuchen Silbernitrit als Bodenkörper haben, so ist hier

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NO}_2'] = L,$$

dem Löslichkeitsprodukt bei der betreffenden Temperatur. Somit ist

$$k = \frac{p_{\text{NO}} [\text{NO}_3'] \cdot [\text{Ag}^+]}{L^2}.$$

Der NO-Druck ist somit noch nicht durch die Temperatur allein festgelegt, sondern hängt von der Ag^+ - und NO_3' -Konzentration

¹ Siehe ABEGG und HERZ, Chem. Praktikum, 2. Aufl., S. 41, Göttingen 1904.

ab. Natürlich läßt sich auch phasentheoretisch ableiten, wenn auch nur qualitativ, daß es sich hier nicht um ein „vollständiges“ Gleichgewicht handelt.¹

Wie wir sehen, hat die Berechnung von k die Kenntnis des Löslichkeitsproduktes L bei 55° zur Voraussetzung. Da wir dieses L jedoch wegen der Zersetzbarkeit von AgNO_2 nicht direkt bestimmen können, so können wir es nur mit leidlicher Genauigkeit extrapolieren (s. w. u.), und wollen daher zunächst die Konstante

$$[\text{Ag}'] \cdot [\text{NO}_3'] \cdot p_{\text{NO}} = k L^2$$

auswerten.

Nachdem sich der NO-Druck in der Flasche konstant eingestellt und (unter Berücksichtigung des Wasserdampfdruckes) bei 55° zu 4.28 Atm. ergeben hatte, wurde der Apparat in ein Temperaturbad von 65° gebracht. In wenigen Tagen stieg der Druck auf 6.29 Atm., um dann konstant zu bleiben. Da der Temperatursteigerung ohne Gleichgewichtsverschiebung nur eine Drucksteigerung im Verhältnis der absoluten Temperaturen, also 338:328, entsprochen hätte, lag also eine erhebliche Verschiebung des Gleichgewichtes mit der Temperatur vor. Darauf wurde der Apparat wieder in das Bad von 55° gebracht. Nach 10 Tagen war der Druck wieder auf den alten Wert 4.28 Atm. gesunken und blieb dort konstant. Das Gleichgewicht war somit reversibel. Gleichzeitig konnte man beobachten, wie sich in der Flasche Silbernitrit im Laufe der Tage in langen Nadeln neu bildete. Nunmehr wurde die Flasche geöffnet, in ein Temperaturbad von 25° gebracht und der Silbergehalt nach einiger Zeit bestimmt. Die Lösung war 0.1903 n. an Silber. Eine merkliche Verschiebung des 55° -NO, NO_2' , NO_3' -Gleichgewichtes war dabei nicht zu fürchten, da die Reaktion nur sehr langsam verläuft. Nur Silbernitrit kristallisiert beim Abkühlen aus, da ja seine Löslichkeit bei 25° viel geringer als bei 55° ist. Da nun eine bei 25° gesättigte Silbernitritlösung 0.0117 Mol/l undissoziiertes Silbernitrit enthält, wurde dieser Betrag vom gefundenen Silbergehalt abgezogen. Der Rest — 0.1786 Mol/l — mußte als Nitrat in Lösung sein, da die Ionenlöslichkeit des Silbernitrits weder bei 25° noch bei 55° gegen-

¹ Wie die letzte Formel zeigt, würde z. B. durch gleichzeitige Sättigung mit AgNO_3 das Gleichgewicht vollständig werden, da die Formel dann als einzige Variable $p(\text{NO})$ als Funktion der Löslichkeitsprodukte von AgNO_2 und AgNO_3 enthielte.

über einem solchen Überschuss an Silbernitrat für die Genauigkeit des Resultates in Betracht kommt.

Diese Menge Silbernitrat ist jedoch nicht vollständig in ihre Ionen dissoziiert. Leitfähigkeitsmessungen, aus denen wir den Dissoziationsgrad für die angegebene Konzentration berechnen können, liegen nur für 18° vor (vgl. KOHLRAUSCH-HOLBORN, Leitvermögen der Elektrolyte). Für 55° dürften die Dissoziationsverhältnisse wohl etwas anders, aber doch nicht sehr verschieden sein, so daß wir uns mit dem so berechneten Werte der Ionenkonzentration — 0.137 — begnügen können. Es ist dann

$$k L^2 = 4.28 \cdot 0.1372^2 = 0.81 \cdot 10^{-1}.$$

In ähnlicher Weise wurde ein zweiter Versuch durchgeführt, nur wurde nicht von einer reinen wässerigen Lösung des Silbernitrits ausgegangen, sondern von vornherein 0.25 n. Nitrat in Gestalt von Kaliumnitrat zugesetzt. Der im Gleichgewicht bei 55° beobachtete NO-Druck betrug hier 3.64 Atm., die gefundene AgNO_3 -Konzentration 0.124 n. Der gemeinschaftliche Dissoziationsgrad der beiden starken Elektrolyte AgNO_3 und KNO_3 beträgt für die gemeinsame Lösung von den angegebenen Konzentrationen ca. 72.5% und es wird

$$k L^2 = 3.64 \cdot 0.725^2 \cdot 0.124 \cdot (0.124 + 0.250) = 0.89 \cdot 10^{-1}.$$

Die Übereinstimmung ist somit sehr befriedigend.

Um nun k selbst zu finden, müssen wir L_{55° berechnen. Da dies exakt nicht möglich ist, begnügen wir uns damit, einen ungefähren Wert in Anschlag zu bringen. Als Hilfsmittel hierfür bietet sich die unter Annahme konstanter Wärmetönung integrierte VAN 'T HOFFsche Gleichung der Reaktionsisochore:

$$\log \frac{L_1}{L_2} = 219 q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

wo q in kg-Kalorien gemessen ist. Benutzen wir die Werte $L_0 = 0.6 \cdot 10^{-4}$ ¹ und $L_{25} = 2 \cdot 10^{-4}$, so ergibt sich $L_{55^\circ} = 6.6 \cdot 10^{-4}$.

¹ Diesen Wert ermittelten wir aus folgender Bestimmung der Molekularleitfähigkeit von Silbernitrit bei 0°:

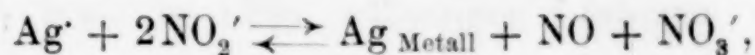
AgNO ₂ -Konzentration	Λ
0.0113 (gesättigt)	44.77
0.00565 (1/2 gesätt.)	53.28
0.00283 (1/4 gesätt.)	61.17
0.00141 (1/8 gesätt.)	63.01

$\Lambda_0 = \text{ca. } 65$

Damit wird

$$k = \frac{0.85 \cdot 10^{-1}}{L_{55^0}} = \frac{0.85 \cdot 10^{-1}}{6.6^2 \cdot 10^{-8}} = 1.9 \cdot 10^5.$$

Danach berechnet sich die freie Energie A der Reaktion bei Konzentrations- resp. Gasdruck (in Atm.)-Einheit der Reaktionsteilnehmer



da

$$A = R T \ln k$$

ist, in kalorischem Masse zu ¹

$$A = 33000 \text{ cal.}$$

und in elektrischem zu

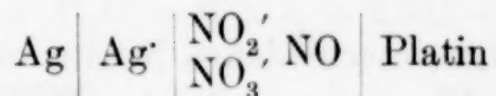
$$\epsilon \cdot F = 7900 \text{ Voltcoul.},$$

wo F die Ladung eines Grammäquivalentes, ϵ die Spannung des Vorganges $\text{Ag}^+ + 2\text{NO}_2' \rightarrow \text{Ag}_{\text{Metall}} + \text{NO} + \text{NO}_3'$.

Danach ist

$$\epsilon = 0.34 \text{ Volt.}$$

Unsere früher betrachtete elektromotorische Kette (vgl. S. 8)

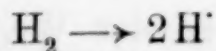


würde also diese Spannung (bei 55°) zeigen, wenn die Ionenkonzentrationen sämtlich 1 n. wären, und die Nitrit-Nitratlösung mit NO von 1 Atm. gesättigt ist.

Der Vorgang



verläuft, wie bekannt, bei Zimmertemperatur mit einer Kraft von — 0.77 Volt, wenn wir



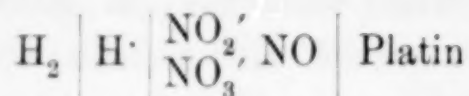
zum Nullpunkt setzen; die Abhängigkeit jener Gröfse von der Temperatur ist nicht bekannt; doch dürfte ihr Wert für 55° nicht

¹ Bzgl. der numerischen Werte der thermodynamischen Konstanten, vergl. Z. f. Elektroch. 12 (1906), 1.

allzusehr von dem genannten abweichen. Unter Benutzung desselben ergibt sich für 55°

$$\varepsilon_h(2\text{NO}_2' \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_3') = -0.43 - RT \ln \frac{p_{\text{NO}} \cdot [\text{NO}_3']}{[\text{NO}_2']^2}$$

d. h. die Kette



liefert bei Einheit der Konzentrationen eine Spannung von 0.43 Volt, und zwar ist Wasserstoff negativer Pol, Wasserstoff tritt in den Ionenzustand; danach ist Wasserstoff noch immer ein um 0.43 Volt, also wesentlich stärkeres Reduktionsmittel als Nitrit, doch kann diese gegenseitige Stellung ganz verschoben werden durch die geringen Partialdrucke, die NO im allgemeinen besitzen wird, und die dem logarithmischen Zusatzgliede sehr grofse positive Werte erteilen können.

Die Stabilität der Nitrite.¹

Das eben bestimmte Oxydationspotential

$$\varepsilon_h = -0.43 + \frac{RT}{F} \ln \frac{(\text{NO}_2')^2}{p_{\text{NO}} \cdot (\text{NO}_3')}$$

ist für die Existenz der verschiedenen Nitrite von ausschlaggebender Bedeutung; denn der Übergang in $\text{NO}_3' + \text{NO}$ geht um so stärker vor sich, je leichter reduzierbar das mit NO_2' kombinierte Kation ist.

So erklärt sich die Tatsache, dafs nur die Nitrite der Alkalien und der stärksten Erdalkalien relativ beständig sind. Dagegen können die Nitrite der schwachen Kationen nicht oder nur dann bestehen, wenn durch starke Komplexbildung, wie z. B. bei Pt^{II} oder Co^{III} , diese Metalle erheblich unedler werden.

In wässrigen Lösungen ist ausserdem die Entladbarkeit des H^+ -Ions zu berücksichtigen, da der Wert von ε_h gewöhnlich positiv sein wird, wenn nämlich durch Diffusion und Oxydation von NO an der Luft nur äufserst kleine Werte von p_{NO} aufkommen können. Die Entladung von H^+ bewirkt aber weiter ein Anwachsen von OH' ge-

¹ S. Diss. I. Teil, woselbst die einschlägigen Einzeltatsachen und die zugehörige Literatur angeführt ist.

mäfs dem Wassergleichgewicht, und so scheiden sich entweder basische Salze resp. Hydroxyde (Zn, Cd, Cu usw.) ab, oder die Lösungen werden allmählich basisch, wie es bei den Alkalien tatsächlich beobachtet worden ist. Frische Lösungen der Alkalinitrite reagieren neutral, wie es der ziemlich grofsen Stärke¹ von HNO_2 entspricht.

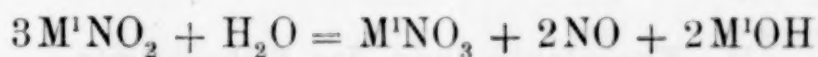
Wie sich aus dem $\text{H}_2/\text{H}^\cdot$ und unserem obigen Potential leicht ableiten läfst, mufs in allen wässerigen Lösungen (bei 55°) das Gleichgewicht

$$\frac{[\text{H}^\cdot] \cdot [\text{NO}_2']^2}{\sqrt{p_{\text{H}_2}} \cdot [\text{NO}_3'] \cdot p_{\text{NO}}} = \text{ca. } 10^7$$

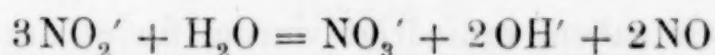
bestehen. Jeder der Stoffe NO , NO_3' , H_2 oder OH^\cdot erhöht durch seine Konzentration die Beständigkeit von Nitrit. Dies spielt eine wesentliche Rolle beim Ferronitrit, wo die spezifische Additionsfähigkeit von NO an Fe^\cdot den Wert p_{NO} so stark erniedrigt, dafs momentane Zersetzung erfolgt.

Dafs Nitrite der schwachen Metallbasen wie Al, Fe^{III} , aus wässriger Lösung nicht darstellbar sind, beruht auf der starken Hydrolyse ihrer Salze und der Flüchtigkeit der salpetrigen Säure.

BERZELIUS formuliert die Zersetzung von Nitritlösungen durch die Gleichung



oder in Ionenschreibweise



oder schliesslich, wenn wir den Wertigkeitswechsel des N zum Ausdruck bringen wollen:

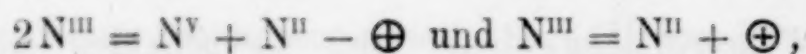
$$3\text{N}^{\text{III}} = \text{N}^\cdot + 2\text{N}^{\text{II}}. \quad (1)$$

Unsere für das Silbernitrit gültige Gleichung lautet dagegen:

$$2\text{N}^{\text{III}} = \text{N}^\cdot + \text{N}^{\text{II}} - \oplus \text{ und } \text{Ag}^\cdot = \text{Ag} + \oplus. \quad (2)$$

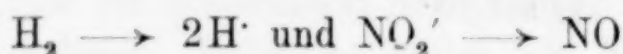
Der Unterschied wäre demnach, wenn wir die BERZELIUSSche Gleichung uns zusammengesetzt denken, aus

¹ Dissoz.-Konst. nach SCHÜMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33** (1900), 527, und nach BLANCHARD, *Ostw. Zeitschr.* **41** (1902), 681 gleich $4 \cdot 10^{-4}$, nach E. BAUER, *Ostw. Zeitschr.* **56** (1906), 215, gleich $6.5 \cdot 10^{-4}$, also ca. 30fach so stark als Essigsäure.



dafs das Reduktionsobjekt, in unserem Fall Silberion, vertreten wird durch ein weiteres Nitritstickstoffatom, welches aus seinem dreiwertigen Zustand in den zweiwertigen des NO übergeht, während wir im Fall der starken Kationen annehmen, dafs Wasserstoffion das Reduktionsobjekt und Wasserstoff das Reduktionsprodukt sei.

Da beide Vorgänge möglich sind, so müssen sie sich auch nebeneinander abspielen, und es ist nur die Frage, in welchem Mafse etwa einer den anderen überwiegt. Die Antwort wird sich ergeben, sobald man die Tendenzen der Reaktionen



zahlenmäfsig kennt und dies ist für letztere Reaktion bisher nicht der Fall. Diese Kenntnis würde durch ein Gleichgewicht geliefert werden, das man zwischen NO und H_2 mit Nitrit und den Ionen des Wassers, d. h. in wässriger Lösung zu suchen hätte.

Wegen der Langsamkeit, mit der unser Gleichgewicht sich einstellt, ist es übrigens nicht wahrscheinlich, dafs es bei den Zersetzungen wesentlich mitspricht, die sich bei gewöhnlicher Temperatur und in saueren Lösungen abspielen, da sich hier schnell freie salpetrige Säure bildet.

II. Komplexbildung des Silbernitrits.

Während die Löslichkeit des Silbernitrits durch Zusatz von Silberion, wie wir sahen, erniedrigt wurde, findet durch Zusatz von Nitrition eine Erhöhung der Löslichkeit statt. Dies läfst auf eine Komplexbildung schliessen. In der Tat sind mehrere Silbernitritdoppelsalze in festem Zustande bekannt. Die folgenden Untersuchungen sollen den Nachweis eines Komplexsalzes in der Lösung bringen, sowie seinen Typus und seine Stabilität feststellen.

Der Komplex $Ag_m(NO_2)_n$, der sich aus seinen Einzelionen nach dem allgemeinen Schema



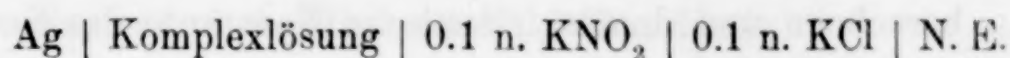
bildet, ist durch die Gleichgewichtskonstante

$$k_1 = \frac{[Ag^{\cdot}]^m [NO_2^{\cdot}]}{[Ag_m(NO_2)_n]} \quad (1)$$

charakterisiert.

Für die Bestimmung der Werte von m und n diene die von BODLÄNDER¹ angegebene Methode zur Ermittlung von Komplextypen durch Messung von Konzentrationsketten.

Die Messungen wurden gegen die $\frac{1}{10}$ n. Kalomelektrode unter Zwischenschaltung je einer reinen KCl- und KNO₂-Lösung ausgeführt. Die Anordnung war also stets die folgende:



Die so ermittelten Potentialwerte der einzelnen Lösungen wurden im Sinne der Methode miteinander kombiniert. Folgende beiden Tabellen fassen die erhaltenen Resultate zusammen:

Tabelle 4.

Nr.	Lösung 1		Potential 1 : 2 in Volt	Lösung 2		m (be- rechnet)
	Konz. KNO ₂	Komplex- konz.		Konz. KNO ₂	Komplex- konz.	
1	0.584	0.0500	0.0170	0.584	0.0250	1.04
2	0.584	0.0500	0.0345	0.584	0.0125	1.03
3	9.584	0.0500	0.0520	0.584	0.00625	1.03
4	0.584	0.0500	0.0685	0.584	0.00313	1.04
5	0.292	0.0250	0.0175	0.292	0.0125	1.01
6	0.292	0.0250	0.0350	0.292	0.00725	1.02
7	0.292	0.0250	0.0510	0.292	0.00313	1.05

Tabelle 5.

Nr.	Lösung 1		Potential 1 : 2 in Volt	Lösung 2		$\frac{n}{m}$ (be- rechnet)
	Konz. NO ₂ '-Ion.	Komplex- konz.		Konz. NO ₂ '-Ion.	Komplex- konz.	
1	0.379	0.0250	0.0295	0.219	0.0250	2.09
2	0.379	0.0125	0.0295	0.219	0.0125	2.09
3	0.379	0.00625	0.0295	0.219	0.00625	2.09
4	0.379	0.00313	0.0300	0.219	0.00313	2.11

Für die in Tab. 5 aufgenommenen Nitritkonzentrationen wurden die Dissoziationswerte für Kaliumnitrit aus Leitfähigkeitsmessungen (s. Diss. Tab. 1) benutzt. Der in der Lösung vorherr-

¹ Festschr. f. DEDEKIND, Braunschweig 1901; s. auch *Z. anorg. Chem.* **39** (1902), 597.

schende, wenn nicht überhaupt allein auftretende Komplex muß danach vom Typus $\text{Ag}(\text{NO}_2)_2'$ sein. Er entspricht also dem in fester Form bekannten Doppelsalz $2\text{KNO}_2 \cdot 2\text{AgNO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Kennt man das Potential einer Lösung von bekanntem Silberionengehalt gegen die $\frac{1}{10}$ n.-Elektrode, so kann man nach der NERNSTschen Formel die Konzentration des Silberions in den Komplexlösungen berechnen und demnach auch die Konstante des Komplexzerfalls

$$k_1 = \frac{[\text{Ag}'][\text{NO}_2']^2}{[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2']}$$

finden. Nun ist die EMK einer 0.083 ionennormalen Silbernitratlösung gegen die $\frac{1}{10}$ n.-Elektrode 0.398 Volt¹ und zwar ist Silber Niederschlagsselektrode, also positiv. Danach ergeben sich folgende Werte für die Komplexkonstante:

Tabelle 6.

Nr.	Konz. NO_2' - Ion	Konz. $\text{Ag}(\text{NO}_2)_2'$	EMK gegen 0.1 N.-E.	Konz. Ag' -Ion (berechnet)	$k_1 =$ $\frac{[\text{Ag}'][\text{NO}_2']^2}{[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2']}$
1	0.379	0.0500	0.2655	$4.71 \cdot 10^{-4}$	$1.35 \cdot 10^{-3}$
2	0.379	0.0250	0.2485	$2.43 \cdot 10^{-4}$	$1.39 \cdot 10^{-3}$
3	0.379	0.0125	0.2310	$1.23 \cdot 10^{-4}$	$1.41 \cdot 10^{-3}$
4	0.379	0.00625	0.2135	$6.20 \cdot 10^{-5}$	$1.42 \cdot 10^{-3}$
5	0.379	0.00313	0.1970	$3.25 \cdot 10^{-5}$	$1.50 \cdot 10^{-3}$
6	0.219	0.0250	0.2780	$7.68 \cdot 10^{-4}$	$1.47 \cdot 10^{-3}$
7	0.219	0.0125	0.2615	$4.03 \cdot 10^{-4}$	$1.55 \cdot 10^{-3}$
8	0.219	0.00625	0.2430	$1.96 \cdot 10^{-4}$	$1.50 \cdot 10^{-3}$
9	0.219	0.00313	0.2270	$1.05 \cdot 10^{-4}$	$1.61 \cdot 10^{-3}$
Mittel					$1.47 \cdot 10^{-3}$

Die für k_1 gefundenen Werte steigen ein wenig mit fallender Konzentration des Kaliumnitrits wie des Silbernitrits. Doch ist es schwer, aus dem geringen Gang einen bestimmten Schluss zu ziehen. Die mangelhafte Kenntnis des Dissoziationsgrades für Kaliumnitrit, wie sie Leitfähigkeitsbestimmungen mit sich bringen können, kann bereits für die Inkonstanz verantwortlich sein. Andererseits ist aber auch nicht ausgeschlossen, daß in geringerem Maße noch andere Komplexe auftreten.

¹ Siehe ABEGG und SCHÄFER, *Z. anorg. Chem.* **45** (1905), 307.

Zwei weitere Vernachlässigungen sind 1. daß merkliche Konzentrationen von AgNO_2 neben dem Komplexe bestehen und 2. daß die Ionenkonzentration $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2']$ geringer als seine hier eingesetzte Gesamtkonzentration ist. Demnach muß der wahre Wert von $k_1 \geq 1.47 \cdot 10^{-3}$ sein.

Die Gleichgewichtskonstante des Silbernitritkomplexes mit seinem Neutralteil AgNO_2 und NO_2' -Einzelionen

$$k_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2']}{[\text{AgNO}_2][\text{NO}_2']}$$

können wir aus der Löslichkeitserhöhung¹ bestimmen, die Silbernitrit in Nitritlösungen gegenüber reinem Wasser erfährt.

In jeder mit Silbernitrit gesättigten Lösung ist die aktive Masse des undissoziierten Silbernitrits, $[\text{AgNO}_2]$, konstant ($= b$). Demnach ist in silbernitritgesättigten Nitritlösungen auch konstant

$$\frac{[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2']}{[\text{NO}_2']} = k_2 b = k_2'.$$

Bestimmt man den Silbergehalt B solcher Lösungen, so muß man ihn stets um b verkleinern, um die Menge c des als Komplex vorhandenen Silbers zu finden, wobei man die Annahme macht, daß keine diesem Betrage gegenüber wesentlichen Mengen freier Silberionen vorhanden sind.

Es ist also

$$[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2'] = B - b.$$

Die Gesamtnitritkonzentration A im Löslichkeitsgleichgewicht wurde durch Titration gefunden; sie setzt sich zusammen aus

$$[\text{AgNO}_2] + 2[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2'] + [\text{NO}_2'],$$

wenn man von der unvollständigen Ionisation der Salze absieht, oder

$$A = b + 2(B - b) + [\text{NO}_2'],$$

woraus folgt:

$$[\text{NO}_2'] = A - 2B + b.$$

Somit wird

$$k_2' = \frac{B - b}{A - 2B + b}.$$

¹ Vergl. SHERRILL, *Zeitschr. physik. Chem.* 43 (1903). 705.

Wir setzen das Komplexsalz und KNO_2 als binäre Elektrolyte hinsichtlich ihrer Ionisation als gleich und erhalten damit die Konstante k_2' in folgender Tabelle:

Tabelle 7.

Nr.	Titrationsbestimmungen		$[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2'] = B - b$	$[\text{NO}_2'] = A - 2B + b$	$k_2' = \frac{B - b}{A - 2B + b}$
	Nitrit A	Silber B			
1	0.9921	0.0625	0.0506	0.8790	0.058
2	0.8609	0.0554	0.0435	0.7620	0.057
3	0.6810	0.0495	0.0376	0.7139	0.053
4	0.5822	0.0379	0.0260	0.5183	0.050
5	0.4876	0.0327	0.0208	0.4341	0.048
6	0.3089	0.0239	0.0120	0.2730	0.044
7	0.2020	0.0202	0.0083	0.1735	0.048
8	0.1134	0.0173	0.0054	0.0907	0.060
9	0 ¹	0.0260	—		Mittel: 0.052

Für b wurde der oben gefundene Wert 0.0119 benutzt. Die Konstanz von k_2' ist ziemlich befriedigend, jedenfalls besser als bei Annahme irgend einer anderen Komplexformel. Die immerhin nicht unerheblichen Schwankungen sind leicht verständlich: Unser Ausdruck für k_2' gilt um so exakter, je stabiler der Komplex ist; der vorliegende besitzt jedoch keine allzu grofse Stabilität. Das Ansteigen der Konstanten bei den kleinsten Nitritkonzentrationen ist sicher dadurch bedingt, dafs hier die Menge der freien Silberionen der Komplexkonzentration gegenüber merklich ins Gewicht fällt.

Die Löslichkeiten von AgNO_2 in KNO_2 führen also zu der gleichen Komplexformel, wie die EMK-Messungen.

Es war

$$k_1 = \frac{[\text{Ag}'][\text{NO}_2']^2}{[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2']} \quad \text{und} \quad k_2' = \frac{[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2']}{[\text{NO}_2']}.$$

Durch Multiplikation der beiden Gleichungen folgt für gesättigte Silbernitritlösungen:

$$k_1 \cdot k_2' = [\text{Ag}'][\text{NO}_2'].$$

Das ist aber nichts anderes als das Löslichkeitsprodukt L des

¹ Es existiert also hier aus gleichen Gründen wie bei $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [s. ABEGG und SPENCER, *Z. anorg. Chem.* **46** (1905), 406] ein Maximum der Löslichkeitserniedrigung. LEY und SCHÄFER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **29** (1906), 1264, wählten so verdünnte Nitritzusätze, dafs sie nur Löslichkeitsdepression fanden, und konnten daher keine Komplexbildung konstatieren.

Silbernitrits, und wir finden auf diesem Wege unter Benutzung der Mittelwerte der für die Konstanten k_1 und k_2' bestimmten Größen:

$$L = k_1 \cdot k_2' = 0.8 \cdot 10^{-4},$$

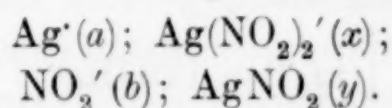
während die direkte Untersuchung

$$L = 2.0 \cdot 10^{-4}$$

ergab. Die Übereinstimmung ist nicht sonderlich, doch in Hinblick auf die komplizierte Ableitung des zweiten Wertes erträglich. Dazu kommt noch, daß für k_1 nur ein Mindestwert (s. S. 17) benutzt wurde, und daß $L = 2.0 \cdot 10^{-4}$ in der Tat ein etwas zu hoher Wert für das Löslichkeitsprodukt ist, wie wir jetzt zeigen wollen.

Wie wir sahen, befinden sich nämlich in jeder Lösung, die Ag^+ - und NO_2^- -Ion enthält, auch komplexe Ionen vom Typus $\text{Ag}(\text{NO}_2)_2^-$, und zwar in einer Menge, wie sie der Konstanten k_1 entspricht. Als wir aber das Löslichkeitsprodukt des Silbernitrits direkt durch Potentialmessung und Löslichkeitsbeeinflussung ermittelten, legten wir die Annahme zugrunde, daß der gesamte Silbergehalt, der nicht als Ag^+ -Ion vorhanden war, als undissoziiertes AgNO_2 in Rechnung zu bringen sei. Das Vorhandensein von Komplexionen, also eine Selbstkomplexbildung des Silbernitrits, wurde nicht in Betracht gezogen. Wie wir jetzt wissen, kann dieses Verfahren nicht exakt sein, und seine Berechtigung wird sich nur dadurch erweisen lassen, daß die Selbstkomplexbildung in einer gesättigten Silbernitritlösung sehr klein ist.

In einer gesättigten AgNO_2 -Lösung befinden sich also nach unserer jetzigen Auffassung folgende Ionen- und Molekelarten, deren Konzentrationsbezeichnungen wir in Klammern beifügen:



Der gesamte Silbertiter sei zu c gefunden. Dann sind diese Konzentrationen, wie man leicht sieht, durch folgende Gleichungen verbunden:

$$\begin{aligned} a + y + x &= c \\ b + y + 2x &= c, \end{aligned}$$

woraus

$$b = a - x$$

folgt. Schließlich erfordert das Komplexgleichgewicht

$$\frac{a(a-x)^2}{x} = k_1.$$

Nach dieser Gleichung berechnet sich die Menge der Komplexe in der gesättigten Silbernitritlösung, wenn in ihr a die durch Potentialmessung bekannte Ag^+ -Ionenmenge ist.

Unter Benutzung der früher gegebenen Zahlenwerte von a und k_1 findet man

$$x = 0.0017 \text{ Mol/l.}$$

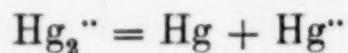
Danach bleibt die Konzentration der komplexen Ionen zwar dem absoluten Betrage nach recht klein und es ist erklärlich, daß unsere Vereinfachungsannahmen zu einem befriedigenden Resultate führten. Immerhin wird der Wert von L , wenn man in dieser Weise rechnet, etwas beeinflusst und ergibt sich nur zu

$$L = 1.6 \cdot 10^{-4}.$$

Diese Korrektur wurde jedoch oben nicht berücksichtigt.

IV. Der Quecksilbernitrit-Komplex.

Setzt man zu einer Merkuronitratlösung Nitrition hinzu, so fällt sofort Quecksilber aus, und in der Lösung ist nur noch Merkuriquecksilber analytisch nachzuweisen.¹ Dieser Vorgang der Selbstoxydationreduktion, für den in neuerer Zeit zahlreiche Analoga gefunden worden sind, verläuft nach der Gleichung:



und macht bei einem Gleichgewichtszustande Halt, wo neben dem metallischen Quecksilber das Konzentrationsverhältnis Merkuro : Merkurs, wie von ABEL² festgestellt,

$$[\text{Hg}_2^{++}] = 120 [\text{Hg}^{++}]$$

beträgt.

Nun zeigt die gewichtsanalytische Untersuchung, daß der obige Vorgang unter dem Einflusse des Nitritions (im Überschufs) praktisch quantitativ verläuft, indem aus einer Merkuronitratlösung durch Nitritzusatz genau die Hälfte des gelösten Quecksilbers abgeschieden wird. Dies wurde folgendermaßen nachgewiesen:

Gleiche Volumina, je 20 ccm, einer Merkuronitratlösung wurden auf 100 ccm aufgefüllt, einmal nur unter Wasserzusatz, das andere

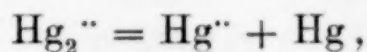
¹ Vergl. auch RAY, *Z. anorg. Chem.* 12 (1896), 365.

² *Z. anorg. Chem.* 26 (1901), 377.

Mal unter Beifügung von Kaliumnitrit. Nachdem sich der Quecksilberniederschlag der zweiten Lösung abgesetzt hatte, wurde in gleichen Teilen beider Lösungen das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und gewichtsanalytisch bestimmt. Die Fällung des Quecksilbers in Nitritlösungen machte anfangs Schwierigkeiten, da sich stets große Schwefelmengen abschieden. Um dem zu begegnen, wurde das Nitrit vor der Analyse durch Permanganat zu Nitrat oxydiert. Es wurden gefunden in

reine Lösung: $0.0340 = 2 \cdot 0.0170 \text{ g}$
 Nitrit-Lösung: 0.0173 g.

Dieser praktisch vollständige Verlauf der Reaktion



die sich übrigens ohne jede oxydierende oder reduzierende Teilnahme des Nitrits abspielt — der Nitritgehalt blieb unbeeinflusst —, legte die Ansicht nahe, daß das entstandene Mercuriquecksilber nicht als Hg^{++} -Ion, sondern als undissoziiertes Quecksilbernitril oder als Bestandteil eines recht stabilen Komplexes vorliege. Der ersteren Annahme standen die Leitfähigkeitsmessungen am Quecksilbernitril von LEY und KISSEL¹ entgegen, nach denen dieses Salz zwar wenig, aber doch merklich dissoziiert ist. Um den Nachweis eines komplexen Quecksilber-Nitritions in Lösung zu führen, wurde wiederum die BODLÄNDERSche Methode angewendet. Es konnten nur Lösungen mit recht geringem Quecksilbergehalt untersucht werden, da sich konzentriertere Lösungen nach kurzer Zeit unter Trübung zersetzen. Der Quecksilbergehalt der Lösungen war dadurch bekannt, daß sie aus konzentrierteren, gewichtsanalytisch untersuchten, durch Verdünnung hergestellt wurden. Die folgenden beiden Tabellen geben die Versuchsergebnisse wieder, welche zur Bestimmung von m und n führten.

Die Messungen boten einige Schwierigkeit, da die Potentiale sich oft im Laufe einiger Tage um 1—3 Millivolt änderten. Trotzdem muß das Resultat als eindeutig bezeichnet werden, indem die Mehrzahl der Messungen für einen Komplex vom Typus $\text{Hg}(\text{NO}_2)_4^{--}$ spricht. Damit im Einklang steht, daß ein festes Doppelsalz $2\text{KNO}_2 \cdot \text{Hg}(\text{NO}_2)_2$ bekannt ist. Die Tabellen 8 u. 9 enthalten nicht die direkt bestimmten Potentialwerte, sondern sind aus Messungen gegen die $\frac{1}{10}$ n.-Kalomel-

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 32 (1899), 1363.

Tabelle 8.

Nr.	Lösung 1		Potential 1 : 2	Lösung 2		$\frac{n}{m}$ (be- rechnet)
	Komplex- konz.	Konz. NO ₂ '-Ion		Komplex- konz.	Konz. NO ₂ '-Ion	
1	0.0110	0.1097	0.0530	0.0110	0.280	4.4
2	0.0110	0.1097	0.0444	0.0110	0.252	4.2
3	0.0110	0.1097	0.0341	0.0110	0.212	4.0
4	0.0110	0.1097	0.0204	0.0110	0.166	3.9
5	0.00137	0.140	0.0323	0.00137	0.324	4.1
6	0.000549	0.160	0.0212	0.000549	0.240	4.1
7	0.000549	0.160	0.0108	0.000549	0.195	4.1
8	0.000275	0.156	0.0225	0.000275	0.240	4.1
9	0.000270	0.156	0.0145	0.000275	0.206	4.1

Tabelle 9.

Nr.	Lösung 1		Potential 1 : 2	Lösung 2		m (be- rechnet)
	Komplex- konz.	Konz. NO ₂ '-Ion		Komplex- konz.	Konz. NO ₂ '-Ion	
1	0.0110	0.229	0.0337	0.00137	0.229	0.8
2	0.0110	0.183	0.0335	0.00137	0.183	0.8
3	0.0110	0.1331	0.0350	0.00137	0.1331	0.8
4	0.000548	0.233	0.0145	0.000275	0.233	0.6
5	0.000548	0.1325	0.0090	0.000275	0.1325	1.0

Elektrode berechnet, und die so erhaltenen Werte sind in die Tabelle 10 aufgenommen. Da die Merkuri-Ionenkonzentration der Kalomelektrode bekannt ist, so läßt sich die Merkuri-Ionenkonzentration der Komplexlösungen gemäß der NERNSTschen Formel direkt ermitteln. In allen Fällen war die Normalelektrode negativ, also Lösungselektrode. Für die Konzentration der Merkuriiionen in der Normalelektrode wurde auf Grund der Messungen von LEY und und HEIMBUCHER¹ der Wert $1.7 \cdot 10^{-18}$ angenommen. Die damit ermittelten Zahlenwerte für die Konstante k , die Beständigkeitskonstante des komplexen Anions, sind relativ gut konstant in Anbetracht dessen, daß ein kleiner Fehler der Nitritkonzentration, wie ihn die ungenügende Kenntnis des Dissoziationsgrades leicht mit sich bringt, für die Konstante in der vierten Potenz wirksam wird.

Dieser Quecksilbernitritkomplex fügt sich mit seiner Beständigkeitskonstante einer Reihe von Merkurikomplexen des gleichen Typus an, die SHERRILL¹ untersucht hat. Die von SHERRILL angegebenen

¹ Zeitschr. f. Elektrochem. 10 (1904), 301.

Tabelle 10.

Nr.	Lösung		Konz. NO ₂ '-Ion	Potential gegen 0.1 N.-E.	$k = \frac{[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4'']}{[\text{Hg}^{++}] \cdot [\text{NO}_2']^4}$
	Komplex- konz.	KNO ₃ - Konz.			
1	0.0110	0.4142	0.280	0.1319	$3.6 \cdot 10^{13}$
2	0.0110	0.3439	0.252	0.1405	$2.8 \cdot 10^{13}$
3	0.0110	0.2752	0.212	0.1508	$2.5 \cdot 10^{13}$
4	0.0110	0.2030	0.166	0.1645	$2.3 \cdot 10^{13}$
5	0.0110	0.1321	0.1097	0.1849	$2.4 \cdot 10^{13}$
6	0.00137	0.477	0.324	0.0947	$4.5 \cdot 10^{13}$
7	0.00137	0.166	0.140	0.1370	$4.8 \cdot 10^{13}$
8	0.000549	0.317	0.240	0.1008	$3.7 \cdot 10^{13}$
9	0.000549	0.244	0.195	0.1112	$3.8 \cdot 10^{13}$
10	0.000275	0.311	0.240	0.0890	$4.7 \cdot 10^{13}$
11	0.000275	0.251	0.206	0.0970	$4.6 \cdot 10^{13}$
12	0.000275	0.190	0.156	0.1115	$4.5 \cdot 10^{13}$
13	0.000549	0.195	0.160	0.1220	$3.6 \cdot 10^{13}$
14	0.0110	0.2995	0.229	0.1475	$2.4 \cdot 10^{13}$
15	0.00137	0.2995	0.229	0.1138	$4.1 \cdot 10^{13}$
16	0.0110	0.2269	0.183	0.1590	$2.4 \cdot 10^{13}$
17	0.00137	0.2269	0.183	0.1255	$4.0 \cdot 10^{13}$
18	0.0110	0.1557	0.1331	0.1755	$2.3 \cdot 10^{13}$
19	0.00137	0.1557	0.1331	0.1405	$4.4 \cdot 10^{13}$
20	0.000548	0.304	0.233	0.1056	$2.9 \cdot 10^{13}$
21	0.000275	0.304	0.233	0.0911	$4.5 \cdot 10^{13}$
22	0.000548	0.155	0.1325	0.1270	$2.8 \cdot 10^{13}$
23	0.000275	0.155	0.1325	0.1180	$2.8 \cdot 10^{13}$

Mittel: $3.5 \cdot 10^{13}$

Werte für die Konstanten bedürfen jedoch einer Korrektur, die wir in der folgenden Tabelle 11 angebracht haben, da seinen Werten eine andere Mercuri-Ionenkonzentration der Kalomelelektrode zugrunde liegt, als die neuerdings von LEY und HEIMBUCHER bestimmte.

Tabelle 11.

Hg(CN) ₄ ''	$4.5 \cdot 10^{41}$
HgJ ₄ ''	$3.4 \cdot 10^{30}$
HgBr ₄ ''	$7.7 \cdot 10^{21}$
HgCl ₄ ''	$1.6 \cdot 10^{16}$
Hg(NO ₂) ₄ ''	$3.5 \cdot 10^{13}$

Die Stabilität der Komplexe sinkt vom Cyan über Jod und Brom zum Chlor, dem seinerseits wieder der Nitritkomplex an Beständigkeit unterlegen ist. Letzterer ist etwa 500 mal so wenig stabil als der Chloridkomplex.

¹ RICHARDS, *Zeitschr. phys. Chem.* **24** (1897), 39. — SHERRILL, *Zeitschr. phys. Chem.* **43** (1903), 705. — WEYL, Breslauer Arbeit, Diss. Karlsruhe 1905.

Diese Stellung des Nitritkomplexes zum Chloridkomplex gestattete eine weitere, unabhängige Bestimmung der Konstante k des ersteren. Bekanntlich ist Quecksilberchlorür in Chloridlösung löslicher als in Wasser, da unter Abscheidung von metallischem Quecksilber Mercurion in Lösung geht, um den von SHERRILL bestimmten Chloridkomplex zu bilden. Setzt man daher Kalomel zu einer Kaliumchloridlösung, so schwärzt sich der Bodenkörper etwas, und in der Lösung läßt sich eine kleine, aber gewichtsanalytisch feststellbare Menge von Quecksilber nachweisen. Bringt man nun Kalomel in eine Nitritlösung, so werden in ähnlicher Weise die wenigen, durch die minimale Wasserlöslichkeit des Quecksilberchlorürs erzeugten Merkuroionen z. T. unter Quecksilberabscheidung Mercurion bilden und diese wieder durch das Nitrit in den recht stabilen Komplex hineingezogen werden; infolgedessen wird sich mehr Hg_2Cl_2 lösen usf., bis das Komplexgleichgewicht, das Mercuri-Merkurogleichgewicht und das Löslichkeitsprodukt des Kalomels gleichzeitig erreicht sind. Der Vorgang ist ganz ähnlich der Kalomellösung im Kaliumchlorid, nur ist der Nitritkomplex wesentlich unbeständiger, also wird auch der lösende Einfluß des Nitrits ein geringerer sein. In der Tat muß man, wie der Versuch zeigte, recht starke Nitritlösungen und wenig Kalomel anwenden, um die Schwärzung des Bodenkörpers deutlich zu erkennen, die bei Chloridlösung auch in größerer Verdünnung stets gut wahrnehmbar ist. Gleichzeitig läßt sich in der Nitrit-Lösung eine kleine Menge von Chlorion nachweisen.

Dafs der Chloridkomplex in diesem Falle, trotz seiner größeren Stabilität, dem Nitritkomplex gegenüber völlig zu vernachlässigen ist, rührt daher, dafs Nitrition gegenüber Chlorion an Konzentration so weit überlegen ist. Die Stabilitätskonstanten seien k_{Cl} und k_{NO_2} . Dann ist, wie wir schon gesehen hatten, ungefähr

$$\frac{k_{\text{Cl}}}{k_{\text{NO}_2}} = 500.$$

Nun dürfte in allen diesen Lösungen die Konzentration der Cl' -Ionen kaum den Wert 0.001 Mol/l übersteigen, wie schon die schwache Chlorionreaktion, aber noch exakter die unten folgenden Messungen zeigen. Wenden wir eine 0.1 n. NO_2' -Ionenlösung an, so ist also

$$k_{\text{Cl}} = \frac{[\text{HgCl}_4'']}{[\text{Hg}''](0.001)^4} \quad \text{und} \quad k_{\text{NO}_2} = \frac{[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4'']}{[\text{Hg}''](0.1)^4}$$

somit

$$\frac{[\text{HgCl}_4''] \cdot 10^{-4}}{[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4''] \cdot 10^{-12}} = \frac{k_{\text{Cl}}}{k_{\text{NO}_2}} = 500$$

und

$$\frac{[\text{HgCl}_4'']}{[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4'']} = 5 \cdot 10^{-6},$$

d. h., wenn der Nitritkomplex die Konzentration 1 hätte, so würde der des Chlorids nur $5 \cdot 10^{-6}$ n. in der Lösung auftreten. Somit ist diese Komplexbildung zu vernachlässigen.

In einer an Kalomel gesättigten Nitritlösung liegen also im wesentlichen folgende Gleichgewichte vor:

$$\frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{Hg}_2^{2+}]} = 120 \quad (\text{a})$$

$$k_{\text{NO}_2} = \frac{[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4'']}{[\text{Hg}^{2+}][\text{NO}_2']^4} \quad (\text{b})$$

$$[\text{Hg}_2^{2+}][\text{Cl}']^2 = L, \quad (\text{c})$$

wo L das Löslichkeitsprodukt des Kalomels bedeutet. Wir ersetzen in (b) nach (a) die Konzentration der Mercuriionen:

$$k_{\text{NO}_2} = \frac{[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4''] \cdot 120}{[\text{Hg}_2^{2+}][\text{NO}_2']^4}.$$

Die Lösung war anfangs völlig von Chlorid frei. Mit jedem Hg_2^{2+} -Ion, das in Lösung ging, traten zwei Chlorionen gleichzeitig ein. Die Hg_2^{2+} -Ionen blieben z. T. Hg_2^{2+} -Ionen, teils setzten sie sich in Hg und Hg^{2+} um, teils bildeten sie Komplex. Es ist also

$$\frac{1}{2}[\text{Cl}'] = [\text{Hg}_2^{2+}] + [\text{Hg}^{2+}] + [\text{Hg}(\text{NO}_2)_4''].$$

Die beiden ersten Glieder der rechts stehenden Summe sind gegenüber dem dritten sehr klein, da das Löslichkeitsprodukt des Kalomels ($1.73 \cdot 10^{-18}$) eingehalten werden muß. Es ist also mit grofser Annäherung:

$$\frac{1}{2}[\text{Cl}'] = [\text{Hg}(\text{NO}_2)_4''],$$

wenigstens solange Cl' in analytisch nachweisbarer Menge in die Lösung geht.

Setzen wir dies in unsere Gleichung für k_{NO_2} ein, so folgt

$$k_{\text{NO}_2} = \frac{[\text{Cl}'] \cdot 120}{2[\text{Hg}_2^{2+}][\text{NO}_2']^4}.$$

Schliesslich ist nach (c)

$$[\text{Cl}'] = \sqrt{\frac{L}{[\text{Hg}_2^{2+}]}}$$

Somit ist

$$k_{\text{NO}_2} = \frac{120 \cdot L^{1/2}}{2[\text{Hg}_2^{2+}]^{1/2}[\text{NO}_2']^4} = \frac{7.9 \cdot 10^{-8}}{[\text{Hg}_2^{2+}]^{1/2}[\text{NO}_2']^4}$$

Die Konzentration der Merkuroionen lässt sich durch Messung gegen die N. E. ermitteln, und da man von bekannten Nitritlösungen ausgeht, sind alle Grössen der rechten Seite bestimmt. Die Messungen wurden sämtlich doppelt angesetzt. Auch hier waren die Potentiale meist um 1—3 Millivolt inkonstant. Die aufgeführten Werte sind die Mittel aus mehreren Messungen.

Wie Tab. 12 zeigt, ist die Konstanz von k für höhere Nitritkonzentrationen eine recht gute. Dagegen tritt bei kleineren Konzentrationen (0.1 n.) ein starker Anstieg der Konstanten ein. Möglicherweise ist daran eine geringe Chloridverunreinigung des benutzten Wassers schuld.

Tabelle 12.
Kaliumnitritlösungen mit Kalomel gesättigt (25°).

Nr.	I Konz. KNO_2	II NO_2' - Ion	III Pot. gegen 0.1 N.-E.	IV Konz. $\text{Hg}_2^{2+} =$ 120 Hg^{2+} (aus dem Potential)	V $k_{\text{NO}_2} =$ $\frac{[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4'']}{[\text{Hg}^{2+}][\text{NO}_2']^4}$	VI Konz. Cl' ber. aus IV und $L_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}$	VII Konz. $\text{Hg}(\text{NO}_2)_4''$ ber. a. II, IV u. $k_{\text{NO}_2} = 3.5 \cdot 10^{13}$
1	0.2497	0.199	0.1114	$1.20 \cdot 10^{-12}$	$3.9 \cdot 10^{13}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$5.5 \cdot 10^{-4}$
2	0.2425	0.194	0.1143	$1.50 \cdot 10^{-12}$	$3.0 \cdot 10^{13}$	$1.07 \cdot 10^{-4}$	$6.2 \cdot 10^{-4}$
3	0.1778	0.148	0.1215	$2.63 \cdot 10^{-12}$	$3.9 \cdot 10^{13}$	$8.1 \cdot 10^{-4}$	$3.7 \cdot 10^{-4}$
4	0.1520	0.131	0.1267	$3.95 \cdot 10^{-12}$	$3.4 \cdot 10^{13}$	$6.6 \cdot 10^{-4}$	$3.4 \cdot 10^{-4}$
5	0.1096	0.0985	0.1329	$6.40 \cdot 10^{-12}$	$5.2 \cdot 10^{13}$	$5.2 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$
6	0.0907	0.0835	0.1372	$8.95 \cdot 10^{-12}$	$6.1 \cdot 10^{13}$	$4.4 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$
7	0.0656	0.0630	0.1448	$1.62 \cdot 10^{-11}$	$7.7 \cdot 10^{13}$	$3.3 \cdot 10^{-4}$	$0.74 \cdot 10^{-4}$
8	0.0581	0.0563	0.1473	$1.97 \cdot 10^{-11}$	$9.0 \cdot 10^{13}$	$3.0 \cdot 10^{-4}$	$0.58 \cdot 10^{-4}$

Jedenfalls aber sind die Messungen 1—4 für die Richtigkeit unserer Überlegung ein deutlicher Beweis. Der Mittelwert der Konstanten ist für diese Versuche $3.5 \cdot 10^{13}$, stimmt also mit dem auf S. 23 gefundenen genau überein.

Nimmt man die Konstante k als bekannt an, so hat man in der Potentialmessung solcher Lösungen offenbar ein Mittel zur Bestimmung von $[\text{NO}_2']$. Eine solche Elektrode wäre also, ähnlich

wie die sog. Elektrode zweiter Art (NERNST), eine für ein Anion umkehrbare Elektrode. Mit den LUTHERschen Elektroden dritter Art¹ hat die unserige gemeinsam, daß auch hier zwei gekoppelte Gleichgewichte die potentialbestimmende Konzentration der Elektrodenmetallkationen regeln. Während dies aber bei LUTHER zwei Löslichkeitsgleichgewichte sind, handelt es sich hier um ein Löslichkeits- und ein Komplexbgleichgewicht. Solche Elektroden dürften u. a. zum Nachweis von Komplexen sehr geringer Beständigkeit allgemeinerer Anwendbarkeit fähig sein.

Eine Cl'-Konzentration der Größenordnung 10^{-4} n. könnte den Gang der Konstanten bereits erklären. Auch wäre es denkbar, daß die Potentiale nicht reine Quecksilberion-Potentiale sind, sondern die Elektrode zugleich durch die Reduktionstendenz des Nitrits beeinflusst wird, ein Einfluß, der um so größer geschätzt werden muß, je geringer die Konzentration des Quecksilberion liefernden Komplexes ist. Auch die Richtung eines solchen Einflusses stimmt mit unseren Abweichungen überein.

Zusammenfassung und Schlusfolgerungen.

Überblicken wir die wichtigsten quantitativen Ergebnisse der vorstehenden Arbeit, so können wir einige Schlüsse bezüglich der Elektroaffinität des Nitritions ziehen. Es wurde gezeigt, daß nicht nur Nitritkomplexe in festem, sondern auch in gelöstem Zustande existieren, und zwar wurde dies nachgewiesen für die komplexen Ionen $\text{Ag}(\text{NO}_2)_2'$ und $\text{Hg}(\text{NO}_2)_4''$. Die Stabilitätskonstanten dieser Komplexe sind:

$$\frac{[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2']}{[\text{Ag}'][\text{NO}_2']^2} = 0.68 \cdot 10^3$$

$$\frac{[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4'']}{[\text{Hg}''][\text{NO}_2']^4} = 3.5 \cdot 10^{13}.$$

Vergleichen wir die Stabilität des Nitritkomplexes des Quecksilbers mit den Halogenkomplexen vom gleichen Typus, so erweist sich die Komplexbildungstendenz der Halogene als größer, und zwar wächst sie bei ihnen mit abnehmender Elektroaffinität von J zu Br und Cl. Auf Grund dieser Gesetzmäßigkeit müßte das Nitrition stärker als Cl' sein.

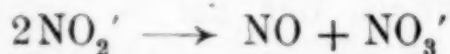
¹ Zeitschr. physik. Chem. 27 (1898), 364.

Auch das Studium der schwer löslichen Salze führt zu diesem Resultat. Die Silberverbindungen der Halogene verlieren mit fallender Elektroaffinität des Anions an Löslichkeit, Silbernitrit ist aber noch weit löslicher als das löslichste der Silberhaloide, als das Chlorid.

Nach all diesem ist NO_2' ein mittelstarkes Ion, dessen ziemlich häufige Komplexbildung, soweit untersucht, nur zu mäßig beständigen Komplexionen führt, und dessen Salze meist leicht löslich sind.

Die Stärke der Säure HNO_2 ¹, die scheinbar die Reihenfolge $\text{NO}_2' > \text{Cl}'$ usw. nicht bestätigt, kann aus bekannten Gründen² nicht zum Vergleich herangezogen werden.

Es wurde das Gleichgewicht der Oxydationsreaktion



untersucht. Die Reaktion verläuft bei 55° mit einer Intensität von $\varepsilon_h = -0.43$ Volt bei Einheit der Konzentrationen, resp. des Partialdruckes.

Die mit dieser Reaktion notwendig verbundene Reduktionswirkung ist ein für die merkwürdigen Zersetzlichkeitsverhältnisse der Nitrite wesentliches Moment. Ein anderes ist die Komplexbildungstendenz, die jenem zersetzenden Einfluß stabilitätsfördernd entgegenwirkt.

¹ Siehe S. 14.

² ABEGG und BODLÄNDER, *Z. anorg. Chem.* 20 (1890), 467 ff.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. August 1906.

Gleichgewichte und Umwandlungen der isomeren Chromchloridhydrate.

Von

J. OLIE jr.

Mit 5 Figuren im Text und 1 Tafel.

Einleitung.

Eine lange Reihe von Chemikern hat sich seit vielen Jahren bemüht, die sehr eigentümlichen Verhältnisse, welche bei den Salzen des dreiwertigen Chrms auftreten und durch die Farbenunterschiede so sehr ins Auge fallen, aufzuklären. In neuerer Zeit sind speziell durch die Untersuchungen von RECOURA und von A. WERNER die wesentlichsten Punkte klargelegt. Diese Autoren haben nämlich gezeigt, daß die Farbenänderung der Lösungen einer Umwandlung zwischen isomeren Salzen zugeschrieben werden muß, welche unter bestimmten Umständen auch im festen Zustande isoliert werden konnten.

WERNER versuchte außerdem im Rahmen seiner Theorie über die Koordinationszahl von den vorliegenden Isomerieerscheinungen eine plausible Erklärung zu geben.

Die genannten Untersuchungen geben jedoch nur ein allgemeines Bild der Sachlage und es war zur richtigen Deutung der Verhältnisse erwünscht, eine genauere, quantitative Einsicht zu erwerben über die Gleichgewichte in den Lösungen bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen, sowie über die Gleichgewichtsbedingungen der festen isomeren Salze mit ihren Lösungen.

Dadurch könnten auch die Grenzen der Stabilität und die bequemsten Bereitungsmethoden dieser festen Salze aufgedeckt werden.

Als geeignetestes Beispiel für eine derartige Untersuchung wählte ich auf Veranlassung von Professor BAKHUIS ROOZEBOOM die Chromchloridhydrate.

§ I. **Bereitung, Eigenschaften und Analyse des grünen und des violetten Chromchloridhydrats.**

1. Bereitung.

Zur Darstellung des grünen Chlorids in größeren Quantitäten benutzte ich nach WERNER und GUBSER¹ die Bereitung aus Chromsäure und Salzsäure. Das violette Chlorid bereitete ich nach der vorzüglichen Methode von WERNER und HIGHLEY.²

2. Kristallform.

Herr Privatdozent Dr. F. M. JAEGER unternahm bereitwilligst die kristallographische Untersuchung beider Salze, worüber er mir freundlichst gestattete, folgendes mitzuteilen:

„Das violette Salz ist monoklin³; die sechsseitigen Säulchen sind bläsviolett und zeigen an ihren Oberflächen eine grüne Reflexion.“

„Das grüne Salz ist rhombisch und bildet pseudohexagonale Täfelchen (Ecken ca. 57 und 62 °), welche stark doppelbrechend sind. Die kleinste Elastizitätsachse fällt meistens zusammen mit der Richtung der größten Längenabmessung.“

„Es konnte übrigens der Unvollkommenheit, Kleinheit und Hygroskopizität der Kristalle wegen nicht viel damit angefangen werden. Ohne Zweifel sind aber die Kristallformen beider Körper sehr verschieden.“

Eine Bildung von Mischkristallen ist also keineswegs zu erwarten.

3. Analyse.

Zur Analyse der festen Salze und zur Bestimmung des Gesamtgehaltes⁴ beider Chloride in Lösung habe ich die von WERNER und GUBSER (l. c.) gefundene Tatsache benutzt, daß in der Siedehitze aus beiden durch mit HNO_3 angesäuertes AgNO_3 alles Chlor gefällt

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36**, 1594.

² *Journ. Am. Chem. Soc.* **26**, 614.

³ Die auf Grund der Konstitution dieses Körpers erwartete Symmetrie besteht also nicht.

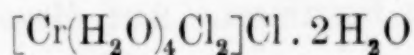
⁴ Ich versuchte noch eine Cr-Bestimmung nach Oxydation mit H_2O_2 in alkoholischer Lösung, und Titrierung mit KJ und Thiosulfat nach Ansäuern, aber bekam merkwürdigerweise 0.3 % Cr zu wenig, es sei denn, daß die oxydierte Lösung 24 Stunden stehen blieb.

wird. Ich fand auf diese Weise im grünen Hydrat im Mittel 39.54 % Cl, im violetten 39.55 % (Theorie: 39.94).

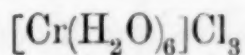
Zur Bestimmung der Umwandlung, welche die Chloride in Lösung untergehen und auch zur Bestimmung der Abhängigkeit der Löslichkeit der beiden Chloridhydrate von der inneren Zusammensetzung der Lösung, war es überdies nötig, einen Gehalt an grünem und an violettem Chlorid nebeneinander in einer Lösung bestimmen zu können.

Ich habe einige Versuche gemacht zur Bestimmung des elektrischen Leitungsvermögens von gemischten Lösungen, doch diese Methode nicht weiter benutzt, weil sie zu umständlich war. Nur hat sie mir Gelegenheit geboten zu beobachten, daß die Leitfähigkeit einer frisch bereiteten gesättigten Lösung des violetten Hydrats schnell zurückgeht, was durch eine teilweise Umwandlung des violetten Hydrats in grünes in der Lösung zu erklären ist, die durch meine Versuche näher studiert wurde.

Zur Bestimmung des Verhältnisses der beiden Chloride habe ich schliesslich auch die Chlorpräzipitation benutzt. Bekanntlich hat WERNER gefunden, daß aus einer frisch bereiteten Lösung des grünen Chlorids sofort und in der Kälte nur ein Drittel des Chlors fällbar ist und darauf seine Annahme gestützt, daß die Konstitution des grünen Chlorids durch



diejenige des violetten dagegen durch



auszudrücken sei.

Beim Anfang meiner Untersuchung erschien aber die Abhandlung von WEINLAND und KOCH¹, nach welcher die präzipitierbare Menge des Chlors von der Natur des zugesetzten Silbersalzes und von den Quantitäten desselben und der zugesetzten Säure abhängt. Glücklicherweise gibt es aber ein Gebiet, wo die gefällte Menge Chlor minimal² ist und hier ist eben diese Menge äusserst wenig abhängig

¹ *Z. anorg. Chem.* **39** (1904), 298.

² Zufälligerweise hat WERNER seine Bestimmungen unter Umständen gemacht, die nicht stark von den für das Minimum geltenden abweichen und fand so 15.32 % präzipitierbares Chlor.

An anderer Stelle werde ich neue Bestimmungen über die Änderung dieser Menge mit Änderung der Verhältnisse mitteilen, und dabei die Frage diskutieren, inwieweit der Schluss WERNERS auf die Konstitution des grünen Chlorids hinfällig wird.

von kleinen Änderungen in der zugesetzten Menge der Reagentien und von der Verdünnung. Als geeignetestes Verhältnis wählte ich auf 1 Mol. $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 4 Mol. AgNO_3 und 20 Mol. HNO_3 . Bei etwa diesem Verhältnis finden WEINLAND und KOCH im reinen grünen Chlorid mit geringen Schwankungen 14 % Cl während 1 At. Cl mit 13.30 % Cl übereinstimmen würde.

Obwohl also etwas mehr als $\frac{1}{3}$ des im Chromchloridhydratmolekül befindlichen Chlors gefunden wird, erwies sich diese Präzipitationsmethode als hinreichend genau zur Bestimmung des Gehaltes von Lösungen, welche nur das grüne Salz enthalten.

Es erschien aber erwünscht, noch speziell zu untersuchen, ob unter diesen Bedingungen auch das Mischungsverhältnis beider Salze in der Lösung mit derselben Genauigkeit bestimmbar war.

Dazu stellte ich mir Mischungen her aus den beiden festen Salzen, welche resp. 20, 40, 60 und 80 % des grünen Salzes enthielten. Eine genau abgewogene Menge des Gemisches löste ich möglichst schnell in Eiswasser und spülte diese Lösung mit destilliertem Wasser quantitativ in die zuvor abgemessene und auf 0° abgekühlte Silbernitratlösung, wovon 1 ccm 1 Millimol. AgNO_3 und 5 Millimol. HNO_3 entsprach. Für jedes Millimol. des Chromchloridhydrats brauchte ich also 4 ccm dieser Lösung.

Das gebildete Chlorsilber wurde durch schnelles Absaugen in Goochtiegeln mit Asbest bestimmt. Auf diese Weise fand ich ebenso wie WEINLAND und KOCH im grünen Chlorid 14.03 % Cl. Die abgewogene Gesamtmenge des Chromsalzes betrug immer ca. 200 mg, die abgemessene Silbernitratlösung 3 ccm, sodaß auf 1 Mol. $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ etwas mehr als 3 Mol. AgNO_3 kamen. Die Resultate dieser Bestimmungen sind in folgende Tabelle vereinigt.

(S. Tabelle 1, S. 33.)

Betrachten wir die erhaltenen Resultate etwas näher, so finden wir für das reine grüne Salz die größte Abweichung, nämlich 5.8 mg AgCl mehr als $\frac{1}{3}$ des Gesamtchlors entspricht, eine Abweichung von derselben Ordnung als WEINLAND und KOCH fanden, nämlich ± 5 %.

In den Mischungen mit dem violetten Salz zeigt sich eine deutliche jedoch unregelmäßige Abnahme dieser Abweichung, nachdem der Gehalt an violettem Salz steigt. Hieraus geht einerseits hervor, daß diese Methode gestattet, die Zusammensetzung einer Mischung der beiden Salze mit einer Genauigkeit zu ermitteln, welche derjenigen der Bestimmung des reinen grünen Salzes gleich

Tabelle 1.

Abgewogene Menge		Zusammensetzung des Gemisches in Prozenten	Berechnete Chlorsilbermenge		Gefundene Chlorsilber- mengen	Differenz Gefunden – Berechnet	AgCl im Mittel zuviel gefunden
d. violetten Salzes	des grünen Salzes		das violette Salz liefert	welche das grüne Salz liefert			
	200 mg 209.6	100 % grünes Salz 100 „ „		107.8 mg 108.1	112.2 mg 115.4	4.4 mg 7.3	5.8 mg
40.6 mg	160.0	± 20 % violettes ± 80 % grünes	65.6 mg	86.1	151.7	6.3	6.1
40.0	156.8	± 20 % violettes ± 80 % grünes	64.6	86.1	156.8	6.0	
80.6	119.6	± 40 % violettes ± 60 % grünes	130.2	64.4	197.0	2.4	
80.0	120.8	± 40 % violettes ± 60 % grünes	129.2	65.0	196.2	2.0	2.2
121.6	79.2	± 60 % violettes ± 40 % grünes	196.4	42.6	241.2	2.2	
120.4	80.8	± 60 % violettes ± 40 % grünes	194.4	43.1	240.8	3.3	2.7
160.0	40.8	± 80 % violettes ± 20 % grünes	258.4	21.9	280.8	0.4	
160.8	39.4	± 80 % violettes ± 20 % grünes	259.7	21.2	283.4	2.5	1.5

ist; andererseits, daß die beobachteten Unregelmäßigkeiten unvermeidliche Bestimmungsfehler sind, welche durch die Unmöglichkeit, zwei Bestimmungen mit gleicher Geschwindigkeit zu machen und den Umstand, daß der minimale Chlorgehalt nur bei möglichst raschem Arbeiten gefunden wird, verursacht sind.

Dieser Unsicherheit wegen habe ich gemeint, bei den Bestimmungen beider Salze in der Lösung, zur Vereinfachung der Berechnung annehmen zu dürfen, daß aus dem grünen Chlorid genau $\frac{1}{3}$ des Chlors gefällt wird. Auch bei diesen Versuchen wird sich zeigen, daß die Unsicherheit der verschiedenen Bestimmungen groß genug ist, um diese Vernachlässigung zu rechtfertigen.

Eine einfache Berechnung liefert uns dann die Zusammensetzung einer Lösung. Sei:

q die Menge Chlorsilber, welche gefunden wird, wenn alles in Lösung sich befindende Salz violettes gewesen wäre, p wenn alles grün gewesen wäre, also $p = \frac{1}{3} q$ und p' die wirklich gefundene Chlorsilbermenge.

Bei vollständiger Transformation der grünen Lösung würde man $q - p = \frac{2}{3} p$ Chlorsilber mehr gefunden haben, man finde nun $p' - p$ mehr, dann haben sich $\frac{p' - p}{q - p}$ des grünen Salzes in violettes Salz transformiert.

q berechnet man aus der Konzentration der Lösung, oder man kann diesen Wert auch experimentell bestimmen, wie ich später immer getan habe. Dazu verdünnte ich die abgewogene Flüssigkeitsmenge mit Eiswasser auf 100 ccm und pipettierte für jede Bestimmung 25 ccm ab. Die eine Bestimmung (sofort fällbaren Chlors) wurde in der Kälte, die andere (total Chlor) in der Siedehitze vorgenommen.

§ II. Umwandlung und Gleichgewicht in wässerigen Lösungen.

Obwohl schon lange bekannt ist, daß die beiden isomeren Chromchloridhydrate unter gewissen Umständen in wässriger Lösung sich ineinander umwandeln, hat man nie versucht zu bestimmen, ob man es hier bei allen Konzentrationen mit einer Gleichgewichtsreaktion zu tun hat und in welchem Maße die Transformation von der Konzentration abhängig ist.

Nur ist bekannt, daß das feste violette Salz ziemlich instabil ist, und weiter hat RECOURA durch thermische und WERNER durch

Leitfähigkeitsbestimmungen festgestellt, daß in ganz verdünnten Lösungen¹ umgekehrt die Transformation des grünen Salzes in violetttes Salz fast vollständig ist.

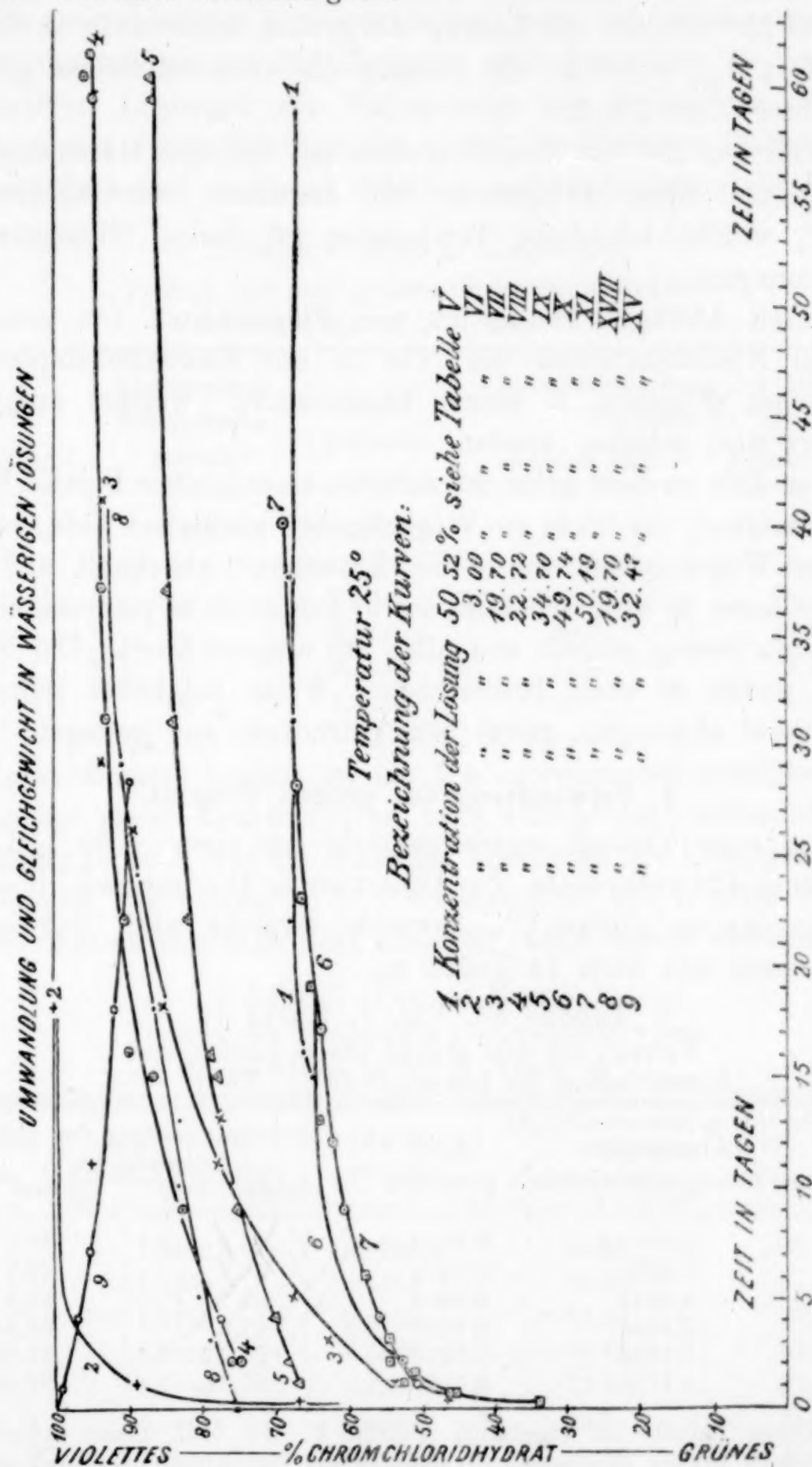


Fig. 1.

¹ RECOURA 1 Mol. in 300 Mol Wasser; WERNER 1 Mol. in 125 L; *Compt. rend.* 102, 515. 548; *Berichte* 34 II, 1579.

Bei 0° erreicht μ_{125} für das grüne Salz nach 88 Stunden den Wert 164.2, während die Lösung des violetten Salzes bei gleicher Verdünnung und Temperatur den konstanten Wert 174.7 gab.

Bei 25° erreicht die Lösung des grünen Salzes nach 48 Stunden den Wert $\mu_{125} = 320.2$, die Lösung des violetten Salzes gab den konstanten Wert 324.2.

Weil bei 25° die Transformation mit mäßiger Geschwindigkeit verläuft und diese Temperatur viel bequemer zum Arbeiten ist als 0°, wählte ich diese Temperatur für meine Gleichgewichtsbestimmungen.

Durch Abwägen stellte ich mir Flüssigkeiten von genau bekannten Konzentrationen her, die in mit Kautschukstopfen verschlossenen Flaschen in einem Thermostaten, welcher auf 25° C. reguliert war, gehalten wurden.

Von Zeit zu Zeit nahm ich mittelst einer kleiner Pipette Proben der Flüssigkeit, die ich in ein Wägegläschen ausfließen liefs und wog.

Im Wägegläschen wurde die Flüssigkeit abgekühlt und dann mit Eiswasser in eine ebenfalls auf 0° gehaltene salpetersäurehaltige Silbernitratlösung gespült und alles gut umgeschüttelt. Der Niederschlag wurde in oben beschriebener Weise möglichst schnell im Goochtiigel abgesogen, gewaschen, getrocknet und gewogen.

1. Umwandlung des grünen Chlorids.

Der erste Versuch wurde gemacht mit einer $\pm 50\%$ Lösung des grünen Chloridhydrats. Zur Orientierung über die Zeit, innerhalb welcher das endgültige Gleichgewicht erreicht wird, fing ich die Bestimmung erst nach 14 Tagen an.

Tabelle 5¹ (Fig. 1, Kurve 1).

Versuch mit dem grünen Chromchloridhydrat.
Konzentration der Lösung 50.52 %. Temp. 25° C.

Zeit in Tagen	Abgewogene Flüssigkeitsmenge	AgCl gefunden	Zusammensetzung der gelösten Substanz in %	
			violettes Salz	grünes Salz
15	1.0710 g	0.6748 g	64.7	35.3
16	1.0876	0.6883	66.3	33.7
22	1.0642	0.6809	67.7	32.3
31	1.1094	0.7066	67.2	32.8
37	1.1324	0.7270	68.05	31.95
59	1.1154	0.7150	67.04	32.60

¹ Diese Tabelle ist eigentlich Tabelle 2, ein Teil dieser Abhandlung wurde jedoch zurück genommen für eine andere Publikation, wodurch mehrere Tabellen ausfielen. Um die bereits fertige Figur beibehalten zu können, habe ich die alte Bezeichnung der Tabellen stehen lassen.

Erst nach 3—4 Wochen wird eine konstante Zusammenstellung erreicht, welche für diese ca. 50 %ige Lösung bei einer Temperatur von 25° C in der Nähe von $\frac{2}{3}$ violetter und $\frac{1}{3}$ grünem Salz liegt.

Für verschiedene Konzentrationen habe ich weiter die Lage des Gleichgewichtes bei 25° bestimmt und besonders für die konzentrierteren Lösungen die Umlagerung von Anfang an verfolgt. Die Resultate dieser Bestimmungen sind in folgenden Tabellen zusammengefaßt und in Fig. 1 sämtlich graphisch dargestellt.

Tabelle 6 (Fig. 1, Kurve 2).
Versuch mit dem grünen Chromchloridhydrat.
Konzentration 3 %. Temp. 25° C.

Zeit		Abgemessene Flüssigkeits- menge	AgCl gefunden	Zusammensetzung der gelösten Substanz in %	
Tage	Stde.			violettes Salz	grünes Salz
1	1	10 cc	0.2406 g	24.5	75.5
	2	10	0.3100	46.6	53.4
	5	10	0.3744	66.6	33.4
	10	10	0.4440	88.55	11.45
	11	10	0.4646	94.6	5.4
	18	10	0.4824	100.1	0.0

In verdünnter Lösung ist die Umlagerungsgeschwindigkeit also viel größer als in konzentrierter, auch scheint die Umwandlung fast vollständig zu sein, wie bei WERNERS Versuchen mit Lösungen, deren Verdünnung 125 betrug, d. h. 1 Grammol. in 125 L (oder 0.21 %). Die Gleichgewichtsgrenze liegt praktisch beim reinen violetten Salz.

Tabelle 7 (Fig. 1, Kurve 3).
Versuch mit dem grünen Chromchloridhydrat.
Konzentration 19.70 %. Temp. 25° C.

Zeit in Tagen	Abgewogene Flüssigkeitsmenge	AgCl gefunden	Zusammensetzung der gelösten Substanz in %	
			violettes Salz	grünes Salz
1	1.7400 g	0.3823 g	53.6	46.4
3	1.7900	0.4286	62.85	37.15
5	1.6782	0.4182	67.50	32.50
10	1.5996	0.4338	77.85	22.15
13	1.5838	0.4380	77.4	22.60
18	1.5466	0.4432	85.1	14.9
24	1.5834	0.4678	89.35	10.65
29	1.8606	0.5664	93.50	6.5
41	1.7318	0.5560	93.1	6.9

Die Umlagerungsgeschwindigkeit ist hier viel kleiner als bei der 3%igen Lösung. Die Transformation ist nicht mehr vollständig, doch ist die Lage des Gleichgewichtes noch in der Nähe des violetten Salzes (93%).

Tabelle 8 (Fig. 1, Kurve 4).
Versuch mit dem grünen Chromchloridhydrat.
Konzentration 22.72%. Temp. 25° C.

Zeit in Tagen	Abgewogene Flüssigkeitsmenge	AgCl gefunden	Zusammensetzung der gelösten Substanz in %	
			violettes Salz	grünes Salz
2	1.4028 g	0.4326 g	75.63	24.37
	1.6802	0.5160	75.18	24.82
4	1.5727	0.4906	77.4	22.6
9	1.7386	0.5640	82.5	17.5
15	1.5992	0.5368	86.75	13.25
16	1.6541	0.5662	89.8	10.2
22	1.6124	0.5543	90.4	9.6
31	1.7322	0.6056	92.7	7.3
37	1.7800	0.6249	93.25	6.65
59	1.7566	0.6224	94.8	5.2
60	1.4790	0.5287	96	4
61	1.6728	0.5944	95.1	4.9

Das Gleichgewicht wird hier, wie bei der Konzentration 19.70%, nur allmählich erreicht. Merkwürdigerweise scheint die Umlagerung im Anfang schneller zu verlaufen und noch etwas vollständiger zu sein, als bei der vorigen etwas niedrigeren Konzentration.

Tabelle 9 (Fig. 1, Kurve 5).
Versuch mit dem grünen Chromchloridhydrat.
Konzentration 34.70%. Temp. 25° C.

Zeit in Tagen	Abgewogene Flüssigkeitsmenge	AgCl gefunden	Zusammensetzung der gelösten Substanz in %	
			violettes Salz	grünes Salz
1	0.9468 g	0.5204 g	66.7	33.3
2	0.9844	0.4366	68.25	31.75
4	1.1238	0.5036	69.95	30.05
9	1.0766	0.5040	75.2	24.08
15	1.1078	0.5290	77.85	22.15
16	1.0377	0.4990	78.70	21.30
	1.0170	0.4895	78.85	21.15
22	1.0864	0.5350	81.85	18.15
31	0.9949	0.4977	83.90	16.10
37	1.0034	0.5046	84.65	15.35
59	1.0258	0.5248	86.95	13.05
60	1.0439	0.5348	87.10	12.9

Anfangs geht die Transformation ziemlich schnell. Nach einem Tage erreicht sie schon $\frac{2}{3}$, während bei der Konzentration 19.70 % dieser Wert erst nach 5 Tagen erreicht wird.

Tabelle 10 (Fig. 1, Kurve 6).

Versuch mit dem grünen Chromchloridhydrat.

Konzentration 49.74 %. Temp. 25° C.

Zeit in		Abgewogene Flüssigkeits- mengen	AgCl gefunden	Zusammensetzung der gelösten Substanz in %	
Tagen	Stunden			violettes Salz	grünes Salz
	0 ^h 5'	1.1188 g	0.3604 g	10.3	89.7
	0 ^h 30'	1.1118	0.3808	14.1	85.9
	0 ^h 56'	1.1250	0.4086	18	82
	1 ^h 50'	1.0848	0.4162	21.8	78.2
	3 ^h 1'	0.1383	0.4792	28.85	71.15
	4 ^h	1.1174	0.5008	34	66
	4 ^h 55'	1.0028	0.4558	35.1	64.9
	8 ^h	1.1062	0.5247	38.8	61.2
	12 ^h 25'	1.1013	0.5664	46.3	53.7
	12 ^h 57'	1.1242	0.5734	45.55?	54.45?
1		1.0921	0.5988	52.7?	47.3?
1 $\frac{1}{2}$		1.1116	0.6013	51.05	48.95
2		0.9300	0.5198	54.65	45.35
3		1.0100	0.5658	54.85	45.15
6		0.8796	0.5052	57.55	42.45
13		0.8106	0.4936	64	36
19		0.3942	0.2426	65.2	34.8

Infolge Mangels an Flüssigkeit konnte ich diese Reihe nicht weiter verfolgen.

Die erhaltenen Werte sind hier und da etwas schwankend, was wohl Bestimmungsfehlern zuzuschreiben ist. Ich habe deshalb den Versuch noch einmal wiederholt mit nahezu derselben Konzentration. (Tabelle 11, S. 40.)

Die Übereinstimmung mit dem vorigen Versuch ist sehr gut. Die Gleichgewichtsgrenze war beim vorigen Versuch noch nicht ganz erreicht. Die jetzt gefundene stimmt auch sehr gut mit derjenigen aus Tabelle 5 für 50.52 % überein, wo 67.4 % violettes Salz gefunden wurde.

Weiter wurde noch ein Versuch gemacht mit einer Lösung von 57.57 %. Nach 19 Tagen war die Zusammensetzung der Lösung

Tabelle 11 (Fig. 1, Kurve 7).

Versuch mit dem grünen Chromchloridhydrat.
Konzentration 50.19 ‰. Temp. 25° C.

Zeit in		Abgewogene Flüssigkeits- mengen	AgCl gefunden	Zusammensetzung der gelösten Substanz in ‰	
Tagen	Stunden			violettes Salz	grünes Salz
	0 ^h 3'	1.1274 g	0.3680 g	10.45	89.65
	2 ^h 30'	1.1130	0.4702	28.2	71.80
	12 ^h 51'	1.0960	0.5712	46.55	53.55
1		1.1132	0.6066	50.9	49.1
2		1.1130	0.6178	52.75	47.25
4		1.1042	0.6322	56.0	44.0
9		1.0938	0.6534	60.55	39.45
12		1.0990	0.6662	62.2	37.8
17		1.1856	0.7299	63.85	36.15
23		1.1214	0.7052	66.45	33.55
28		1.1060	0.7006	67.25	32.75
40		1.1326	0.7266	68.70	31.30

57.5 ‰ violettes Chlorid geworden. Der Versuch wurde dann durch einen Fehler des Regulators unterbrochen. Nach den Tabellen 10 und 11 wird jedoch in 19 Tagen das Gleichgewicht bis auf etwa 3 ‰ erreicht gewesen sein und ist dasselbe deshalb endgültig auf ± 60 ‰ violettes Chlorid angenommen.

In § IV wird sich noch zeigen, daß die endgültige Zusammensetzung einer bei 25° gesättigten Lösung des grünen Chlorids, deren Gesamtkonzentration 68.5 ‰ beträgt, bei 42.5 ‰ violetter und 57.5 ‰ grünem Salz liegt.

Fassen wir die Resultate, welche bei den Bestimmungen der Umlagerungsgeschwindigkeiten von Lösungen des grünen Salzes erhalten sind, zusammen, so zeigt sich, daß:

1. Abgesehen von einer gewissen Unsicherheit, welche aus Analysefehlern hervorgeht, der Verlauf der Umlagerung grün \rightarrow violett in der Lösung für jeden Versuch sehr regelmäÙig ist und die Anfangsgeschwindigkeiten sehr groß sind.

2. Bei den Versuchen mit 22.7 und 34.7 ‰igen Lösungen die Anfangsgeschwindigkeiten der Umlagerung viel größer sind als bei den 3, 19 und 50.19 ‰igen Lösungen.

Die Ursache dieser Erscheinung kann nicht gelegen sein in einer Verunreinigung des grünen Salzes, denn alle Versuche wurden

vorgenommen mit Substanz, welche von derselben Bereitung stammte. Für die ersten Versuche wurde jedoch destilliertes Wasser, für die späteren Leitfähigkeitswasser genommen.

Vermutlich haben wir also mit einer katalytischen Beeinflussung der Umlagerungsgeschwindigkeit zu tun.

Dafs eventuelle Salzsäurespuren als Katalysator nicht in Betracht kommen, geht hervor aus einem gleich zu erwähnenden Versuch. Vielleicht hat die Löslichkeit des Glases der Flaschen, worin die Flüssigkeiten sich befanden, eine Rolle gespielt.

Teilweise würden die gefundenen Unterschiede auch dem Umstande, dafs bei all diesen Bestimmungen noch nicht das günstigste Verhältnis zwischen Substanz, Silbernitrat und Salpetersäure berücksichtigt war — weil sie vor dem Erscheinen von WEINLAND und KOCHS Untersuchungen gemacht wurden — zugeschrieben werden können.

Nach deren Publikation zeigte es sich jedoch, dafs bei meiner Fällungsmethode doch im allgemeinen wohl nahezu das günstigste Verhältnis zugetroffen hat.

Hinsichtlich der Endgleichgewichte der Lösungen des grünen Salzes, welche sicher von störenden Erscheinungen am wenigsten beeinflusst sind, läfst sich folgende Übersicht zusammenstellen.

Tabelle 12 (siehe Tafel, Kurve *RKH*).

Endgültige Gleichgewichte in Lösungen des grünen Salzes bei 25° C.

Gesamtkonzentration der Lösung in ‰	Zusammensetzung der gelösten Substanz in ‰	
	violettes Salz	grünes Salz
3	100	0
19.70	93.1	6.9
22.72	95.1	4.9
34.70	87.1	12.9
50.19	68.7	31.3
50.52	67.4	32.6
57.57	± 60	± 40
88.50	42.5	57.5

2. Umwandlung des violetten Chlorids.

In zweiter Linie bestimmte ich die Umwandlungsgeschwindigkeit und das endgültige Gleichgewicht einiger Lösungen des violetten Salzes.

Tabelle 13.

Versuch mit dem violetten Chromchloridhydrat.
Konzentration 9.22 %. Temp. 25°.

Zeit in Tagen	Abgewogene Flüssigkeitsmenge	AgCl gefunden	Zusammensetzung der gelösten Substanz in %	
			violettes Salz	grünes Salz
Sofort n. der Lsg.	4.2270 g	0.6326 g	99.20	0.80
4	2.2996	0.3418	99.70	0.30
7	2.1166	0.3142	99.50	0.50
18	2.0222	0.3028	100.6	—

Obwohl die Werte etwas schwankend sind, sieht man doch leicht, daß die Lage des Gleichgewichtes dem reinen violetten Salz ganz nahe liegt.

Tabelle 14 (Fig. 1, Kurve 9).

Versuch mit dem violetten Chromchloridhydrat.
Konzentration 32.47 %. Temp. 25° C.

Zeit in Tagen	Abgewogene Flüssigkeitsmenge	AgCl gefunden	Zusammensetzung der gelösten Substanz in %	
			violettes Salz	grünes Salz
Sofort n. der Lsg.	0.8504 g	0.4368 g	97.05	2.95
1	0.6556	0.3414	99.00	1.00
4	0.8398	0.4322	97.27	2.73
7	0.7304	0.3703	95.10	4.90
18	0.5964	0.2963	92.17	7.83
27	0.5329	0.2606	89.91	10.09

Außerdem wurden noch die Gleichgewichte in zwei konzentrierteren Lösungen bestimmt, welche mit den obigen in folgender Tabelle vereinigt sind.

Tabelle 15 (siehe Tafel, Kurve *RKH*).

Endgültige Gleichgewichte in Lösungen des violetten Salzes bei 25° C.

Gesamtkonzentration der Lösung in %	Zusammensetzung der gelösten Substanz in %	
	violettes Salz	grünes Salz
9.22	100	0.00
32.47	89.91	10.09
49.69	74.23	25.77
60.05	58.57	41.43

Vergleicht man die Gleichgewichte, wozu Lösungen entweder mit dem grünen oder dem violetten Chlorid bereitet, nach genügender Zeitdauer bei 25° gekommen sind, so läßt sich aus den Tabellen 12 und 15 ersehen, daß innerhalb der Genauigkeit, welche die Präzipitationsmethode zuläßt, der endgültige Gehalt der Lösungen an grünem und violettem Salz bei gleicher Totalkonzentration übereinstimmt.

Besser geht es noch aus einer graphischen Darstellung hervor, welche behufs der Anwendung bei der Besprechung der Löslichkeitsverhältnisse der festen Salze in Fig. 4 und in der Tafel im Dreieck *PQR* gegeben ist, dessen Eckpunkte resp. grünes Chromchloridhydrat $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, violettes Chromchloridhydrat $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und Wasser darstellen. Die Zusammensetzung der Lösung in diesen drei Bestandteilen ist dabei in Gewichtsprozenten ausgedrückt.

Alle Lösungen, die nur grünes Chlorid enthalten, werden demnach durch Punkte von *RP*, diejenigen, welche nur violettes Salz enthalten, durch Punkte von *RQ* dargestellt werden. Weiter werden alle Lösungen gleicher Totalkonzentration durch Gerade parallel der Seite *PQ* dargestellt, und alle Lösungen, die dasselbe Verhältnis zwischen grünen und violetten Chloriden (unabhängig von dem Totalgehalt) aufweisen, durch Gerade, welche von *R* aus gezogen werden und *PQ* in einem diesem Verhältnis entsprechenden Punkt schneiden, wiedergegeben.

Stellt man auf diese Weise die Gleichgewichtslösungen, welche in Tabelle 12 und 15 zusammengestellt wurden, dar, so bekommt man die Kurve *RK*.

Aus der Lage der Kurve geht sehr deutlich hervor, wie bei größerer Verdünnung das Gleichgewicht in der Lösung stark nach der Seite des violetten Chlorids fortschreitet, so daß unterhalb 10% Gesamtgehalt die Lösung fast ausschließlich violettes Chlorid enthält.¹

Die stärkste Konzentration, welche erreichbar ist, ist diejenige des Punktes *K*, wobei die Gleichgewichtslösung zu gleicher Zeit an grünem Chlorid gesättigt ist (§ IV). Weitere Fortsetzung der Kurve würde demnach nur für übersättigte Lösungen möglich sein. Aus Gründen, die sofort zur Besprechung kommen, ist die Extrapolation bis zu *H* so ausgeführt, daß dieser Punkt bei $\pm 30\%$ violettes Salz angenommen ist.

Derselbe würde daher die Zusammensetzung einer Lösung dar-

¹ RECOURA, *Compt. rend.* 102, 549 hatte dies bereits aus seinen thermischen Versuchen geschlossen, ohne jedoch quantitative Belege zu geben.

stellen, welche kein überschüssiges Wasser enthielt und demnach durch Schmelzen des grünen oder des violetten Hydrats darzustellen wäre. Das Gleichgewicht, wozu man dann bei Abkühlung bis zu 25° kommen würde, ist jedoch nicht zu bestimmen, denn bei dieser Konzentration stellen sich die Gleichgewichte erst nach Ablauf einiger Wochen ein, und es ist mir nicht gelungen, die sehr visköse Masse, welche man beim Abkühlen der Schmelze erhält, bei 25° aufzubewahren, ohne daß nach etwa einem Tage eine allmähliche Auskristallisation anfang.

3. Gleichgewicht bei anderen Temperaturen.

Zuerst führe ich einen Versuch an über die Umwandlungsgeschwindigkeit bei höherer Temperatur.

Tabelle 16 (Fig. 1, Kurve 8).

Versuch mit dem grünen Chromchloridhydrat.

Konzentration 19.70 %. Die Lösung eine halbe Stunde auf 100°C erhitzt und dann im Thermostaten auf 25°C gehalten.

Zeit in Tagen	Abgewogene Flüssigkeitsmenge	AgCl gefunden	Zusammensetzung der gelösten Substanz in %	
			violettes Salz	grünes Salz
Sofort n. Abkühlg. auf 25°C	1.7768 g	0.4714 g	75.05	24.95
1	1.6752	0.4497	76.55	23.45
3	1.7366	0.4743	78.75	21.25
5	1.6365	0.4516	80.15	19.85
10	1.5533	0.4373	82.95	17.05
13	1.6030	0.4518	82.95	17.05
18	1.6478	0.4768	86.60	13.40
24	1.6962	0.4990	88.75	11.25
29	1.7793	0.5314	90.85	9.15
41	1.6436	0.4992	93.20	6.80

Es ergibt sich, daß nach halbstündigem Sieden die Umlagerung bis zu 75% fortgeschritten ist, während bei 25° nach einem Tag nur 53.6% erreicht war (Tabelle 7).

Aus dem Vergleiche des weiteren Verlaufes der Umwandlung auf Kurve 8 mit der Kurve 3 ersieht man, daß die Umwandlung nach derselben Zeit stets weiter fortgeschritten bleibt als in dem Versuch bei 25°C . Jedoch ist der bei 25° schließlich erreichte Endpunkt derselbe, woraus zu folgern ist, daß bei 100° keine etwaige andere Umsetzungen in der Lösung auftreten, welche bei 25° nicht rückgängig zu machen wären.

Um einen Einblick in die Verschiebung des Gleichgewichtes mit der Temperatur zu erlangen, wurden einige Versuche bei 84° gemacht, welche Temperatur für die Schmelzerscheinungen, welche in § III zur Besprechung kommen, Bedeutung hat.

Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle 17.

Ausgangsmaterial	Prozent- gehalt der Lösung	Temp. des des Thermo- staten	Dauer der Erhitzung	Gehalt an violetterm Chlorid
Grünes Chlorid	53.7 %	84° C	48 Std.	68.10 %
" "	55.8	" "	" "	48.51
" "	60.8	" "	" "	48.15
" "	80.25	" "	" "	37.35
Violettes Chlorid	80.25	" "	" "	41.19
Grünes Chlorid	100	" "	1 "	28.02
" "	100	" "	6 Tage	36.01
Violettes Chlorid	100	" "	12 Std.	41.43
" "	100	" "	48 "	35.83
Grünes Chlorid	100	100° C	12 "	36.45
Violettes Chlorid	100	" "	12 "	36.29

Die Versuche wurden, damit Wasserverlust nicht stattfände, in zusammengeschmolzenen Röhrchen, welche mit genau abgewogenen Salz- und Wassermengen beschickt waren, vorgenommen. Die Röhrchen wurden im Thermostaten untergetaucht, auf 84° oder 100° gehalten und nach bestimmter Zeit zerschlagen und der Inhalt in der üblichen Weise analysiert.

Aus der Tabelle ersieht man, daß die Gleichgewichte bei 84° in 48 Stunden erreicht waren und von beiden Seiten zu demselben Endpunkt führten.

Die Werte für 84° werden in der Fig. 4 *p* und in der Tafel durch die Kurve *RI* dargestellt.¹ Daraus geht ganz sicher hervor, daß von 0 bis 70 % Gehalt an hydratischem Chlorid das Lösungsgleichgewicht bei 25° mehr zur violetten Seite gelegen ist als bei 84°.

¹ Für 80 % ist dabei als Endwert 37.5 % violettes Chlorid angenommen, der etwas höhere Wert, welcher vom violetten Chlorid ausgehend gefunden wurde, würde weniger gut passen. Es ist wahrscheinlich, daß hier nach 48 Stunden das Gleichgewicht noch nicht ganz erreicht war, weil der abzuliegende Weg vom violetten Salz bis zum Gleichgewicht größer ist als wenn man vom grünen Salz ausgeht, während die Umwandlungsgeschwindigkeit des violetten Salzes kleiner ist als diejenige des grünen.

Es ist auf qualitative Weise etwas schwierig, sich hiervon zu überzeugen, weil man dazu Lösungen braucht, welche bei 25° ins Gleichgewicht gekommen sind. Hat man diese nach längerer Zeit bekommen, so läßt sich damit leicht zeigen, daß dieselben beim Erhitzen sich mehr grünlich färben.

In Übereinstimmung mit der Lage der Kurven *RKH* und *RI*, die ihre größte Abweichung zwischen 40 und 50% Gehalt zeigen, ist speziell bei diesen Lösungen der Kontrast sehr deutlich. Nimmt man dagegen frisch bereitete Lösungen des grünen Chlorids, welche daher nahezu rein grün sind, so tritt bei Erhitzung Violettfärbung ein, weil jetzt durch die höhere Temperatur rasch eine Umwandlung eintritt, welche zum Gleichgewicht bei dieser Temperatur führt.

Die schließlich erreichte Farbe muß jedoch dieselbe sein, als wenn man eine Lösung, die zuerst bei 25° ins Gleichgewicht gekommen war, erhitzte.

Für sehr verdünnte Lösungen ist die Verschiebung des Gleichgewichtes nach der grünen Seite bei Temperaturerhöhung in Übereinstimmung mit RECOURAS thermischen Messungen.

Derselbe¹ fand, daß bei 15° die Umwandlung von 1 Mol. grünem Chlorid $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, frisch gelöst in 18 l H_2O (also in Gewicht eine etwa 1.5%ige Lösung) in eine vollkommen² violette Lösung 9.4 Cal entwickelt. Deshalb sollte der Gehalt an violetterm Salz bei Temperaturerniedrigung zunehmen und umgekehrt.

Bis zu einer Konzentration von etwa 70% bleibt die Sachlage dieselbe, sowohl nach den beiden Kurven, als nach dem Befund, daß eine bei 25° mit grünem Salz gesättigte Lösung, welche 69% enthält (wovon 0.43 violett und 0.57% grün, § IV) durch Erhitzen noch deutlich grüner wird.

Da die Kurve für 84° von 100%igen Lösungen ab bekannt ist, und der bekannte Teil der Kurve für 25° sehr stark gekrümmt ist,

¹ *Compt. rend.* 102, 519.

² RECOURA kam bekanntlich zu diesem Resultat, indem er die Lösung des grünen Chlorids durch 3 NaOH präzipitierte und nachher wieder durch 3 HCl löste. Daß die dabei erhaltene violette Lösung einen definitiven Zustand darstellte, hielt er dadurch für erwiesen, daß bei Wiederholung dieses Prozesses gerade die Wärmemenge entwickelt wurde, welche der Neutralisation von 3(NaOH aq, HCl aq) entsprach. Jedoch folgt hieraus nicht, daß die violette Lösung völlig violett war und daß demnach die Wärmetönung vom 9.4 cal. sich auf die totale Umwandlung von 1 Mol des grünen Salzes bezieht. Erst jetzt, wo bewiesen ist, daß bei 25° in Lösungen unterhalb 10% Gehalt praktisch nur violettes Salz anwesend ist, haben wir hierüber Sicherheit.

läßt sich fast mit Sicherheit schließen, daß ein Schnittpunkt bei etwa 73 % auftritt und bei noch größeren Konzentrationen das Gleichgewicht in der Lösung sich bei Temperaturerhöhung nach violett zu verschieben anfängt. Hierbei würde demnach eine Umkehrung im Zeichen der Umwandlungswärme stattfinden müssen.

Wäre es möglich gewesen, den Punkt *H* zu bestimmen (siehe oben S. 44), so hätte man größere Sicherheit bekommen.

Eine Andeutung jedoch für die Möglichkeit der Umkehrung findet sich beim geschmolzenen Hydrate. Aus der Tabelle 17 findet man für den Mittelwert an violetterm Chlorid bei 100° 36.37 %, bei 84° 35.92 %; hiernach zeigt im geschmolzenen Chlorid der Gleichgewichtszustand von 100° bei 84° die Andeutung einer Abnahme¹ an violetterm Chlorid. In Übereinstimmung hiermit ist für den Punkt *H* bei 25° ca. 30 % violettes Salz angenommen. Ein noch niedriger Wert wäre mit der Gestalt des bekannten Teiles der Kurve *RKH* sogar noch besser verträglich.

4. Einfluß von Salzsäure auf die Umwandlung des grünen Chlorids.

Mit Rücksicht auf die theoretische Grundlage der RECOURASchen Methode zur Bereitung des violetten Chlorids habe ich schließlich noch einige Versuche über die Umwandlung des grünen Chlorids bei Anwesenheit von Salzsäure gemacht.

7.500 g des grünen Salzes löste ich unter Zusatz von 6 ccm einer ca. 25 %igen Salzsäure in destilliertem Wasser und verdünnte bis 250 ccm.

Tabelle 18.

Versuch mit dem grünen Chromchloridhydrat.

Konzentration der Lösung

3 % grünes Salz.

0.71 % Salzsäure.

Temp. 25° C.

Zeit in Tagen	Std.	Abgewog. Flüssig- keits- menge	AgCl ge- funden <i>A</i>	AgCl, dem Chlorsalz entstammend <i>A</i> - 0.2823	Zusammensetzung des ge- lösten Chromsalzes in %	
					violettes	grünes
	1	10 ccm	0.5306 g	0.2483 g	28.6	71.4
	5	10	0.5976	0.3153	49.5	50.5
1		10	0.6334	0.3517	60.75	39.25
2		10	0.6456	0.3633	63.95	36.05
4		10	0.6464	0.3641	64.6	35.4

¹ In Übereinstimmung mit der von RECOURA bestimmten negativen Umwandlungssumme (- 2.66) grün → violett im festen Zustande.

10 ccm dieser Flüssigkeit pipettierte ich ab und präzipitierte mit AgNO_3 in der Siedehitze.

Von der erhaltenen Chlorsilbermenge zog ich die berechnete, dem Chromsalz entstammende Chlorsilbermenge ab, der übrige Teil rührte von der Salzsäure her und diente zur Berechnung der genauen Konzentration derselben.

Vergleicht man nun mit Tabelle 6, so sieht man, daß sowohl die Umwandlungsgeschwindigkeit stark herabgedrückt, als die Lage des Gleichgewichtes stark zum grünen Chlorid verschoben ist.

Später bei der Besprechung der Methode RECOURAS zur Bereitung des violetten Salzes, komme ich auf diese Resultate zurück.

§ III. Schmelzerscheinungen und Beständigkeit der beiden isomeren Chromchloridhydrate.

1. Theoretische Gesichtspunkte.

Nach RECOURA ist das violette Salz im festen Zustande sehr unbeständig und lagert sich bei Zimmertemperatur allmählich in das grüne Salz um.

Seiner Meinung nach verhält es sich deshalb im festen Zustande gerade umgekehrt wie in Lösung, worin, wie er meinte, das grüne Salz unbeständig sei. Aus dem Vorhergehenden haben wir gesehen, daß diese Auffassung RECOURAS nicht ganz richtig ist. Vielmehr ist die Lage des Gleichgewichtes der Lösung in hohem Grade abhängig von Konzentration und Temperatur.

Auf welche Weise in dergleichen Fällen die Beständigkeit der festen Phasen mit den Gleichgewichten in der Schmelze oder in Lösungen zusammenhängt, ist bereits seit mehreren Jahren durch Betrachtungen vom Standpunkte der Phasenlehre klargelegt worden, war jedoch bei den Chromchloriden noch unausgearbeitet.

Wir betrachten zuerst das Verhalten der beiden Salze in bezug auf ihre Schmelzerscheinungen. Die hier geltenden allgemeinen Gesichtspunkte sind von BANCROFT¹ und BAKHUIS ROOZEBOOM² gegeben und sehr schöne Beispiele sind bei den Schmelzerscheinungen der stereoisomeren Oxime von BANCROFT und seinen Schülern ausgearbeitet. Die Fig. 2, welche für die Chromchloride entworfen ist, kann zu gleicher Zeit als schematische Figur gelten.

¹ *Journ. Phys. Chemistry* 2 (1898), 143.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 28 (1899), 289 und gemeinschaftlich mit ATEN, *Zeitschr. phys. Chem.* 53 (1905), 449.

A sei der Schmelzpunkt des einen Isomeren (α), B des anderen (β). Geschieht die Umwandlung im geschmolzenen Zustande nicht zu rasch, so daß man das Verhalten aller Mischungsverhältnisse bei Abkühlung bestimmen kann, so bekommt man die Erstarrungskurve AD für das erste, BD für das zweite Isomere, welche Kurven sich im eutektischen Punkte D begegnen.

Stellt sich aber nach längerer oder kürzerer Zeit in der Schmelze ein Gleichgewicht ein, so kann dasselbe durch eine Kurve wie OI angegeben werden, welche in diesem Fall eine kleine Zunahme der Quantität des α -Isomeren bei Temperaturerniedrigung aufweist.

Wenn nun diese Gleichgewichtskurve die Schmelzkurve AD trifft, so ergibt sich hieraus, daß, wenn die Abkühlung langsam genug stattfindet, nur das α -Isomere im festen Zustand auskristallisiert. Das α -Isomere ist dann sofort nach der völligen Erstarrung die einzige stabile Form.

Bei weiterer Temperaturerniedrigung konnte die β -Form nur dann die beständigere werden, wenn es irgendwo eine Umwandlungstemperatur $\alpha - \beta$ gab.

Diesen Fall betrachten wir hier jedoch nicht weiter. Die α -Form würde bei raschem Erhitzen bei A schmelzen, bei langsamer Erhitzung jedoch bei I , dem „natürlichen Schmelzpunkte“. Die β -Form würde sich bei jeglicher Temperatur in α umwandeln und je nach der Geschwindigkeit der Erhitzung bei allen Temperaturen zwischen B und D schmelzen können. Wenn während des Schmelzens die stabile α -Form auskristallisiert, könnte überdies der Schmelzpunkt sich von D bis I erhöhen.

In welcher Weise diese Erscheinungen sich an einem bestimmten Isomerenpaar zeigen, hängt natürlich von den Geschwindigkeiten der Umwandlung in geschmolzenem und festem Zustande ab.

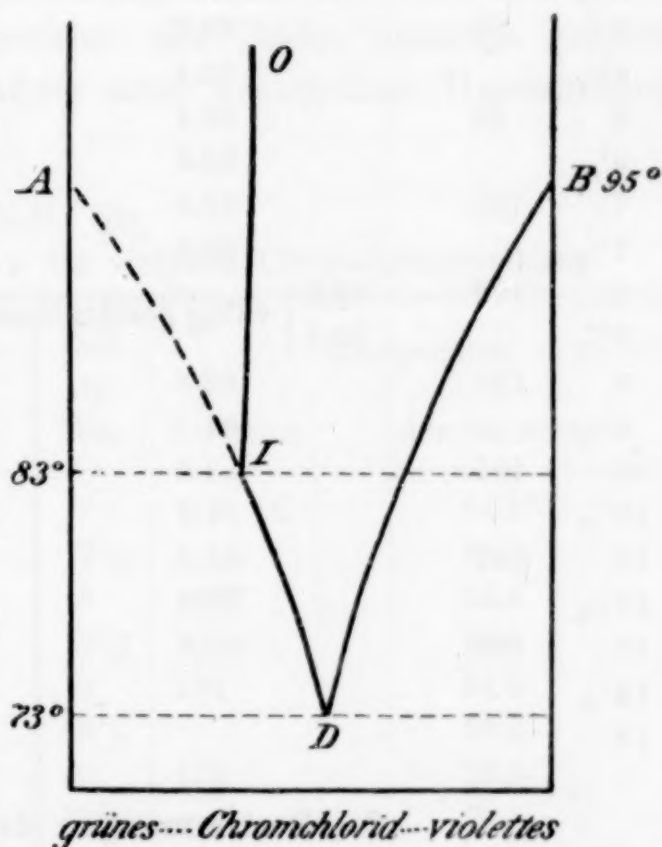


Fig. 2.

Tabelle 19.
Bestimmung des Schmelzpunktes des grünen Chromchloridhydrats.

Zeit in Min.	A		B	
	d. Bades	Temperatur der Substanz	d. Bades	Temperatur der Substanz
0	84° C	75.8° C	85° C	63.5° C
1/2		76.8		65.8
1	86	78	88 ⁵	70.0
1 1/2		78.8		73.0
2	88	79.6	91	75.6
2 1/2		80.2		78.0
3	93	81	94 ⁵	80.0
3 1/2		81.4		81.8
4	95	81.8	97	82.8 } Anfang des
4 1/2		82 Anf. d. Schmelzens		83.4 } Schmelzens
5	96	82.2	101	83.4
5 1/2		82.4		83.4
6	98	82.4	104	83.4
6 1/2		82.6		83.4
7	100	82.8	106 ⁵	83.4 } völlig ge-
7 1/2		82.8		83.4 } schmolzen
8	102	83.2 } völlig geschmolzen	109	83.4
8 1/2		83.4 }		83.6
9	103	83.8	112	84
9 1/2		84		84.2
10	105	84.2	115	84.2
10 1/2		84.6		84.4
11	107	85.4	117 ⁵	84.8
11 1/2		86.6		85.0
12	108	87.8	120	86.2
12 1/2				88.0
13			122	92.5

2. Bestimmungen der Schmelzpunkte.

Aus diesen beiden Versuchen geht hervor, daß ein ziemlich konstanter Schmelzpunkt bei 83.5° gefunden ist. Bei längerer Erhitzung (einige Tage) auf 80° und 82° habe ich niemals Schmelzung des grünen Hydrats eintreten sehen. Man konnte nur noch daran zweifeln, ob die gefundene Schmelztemperatur dem reinen Schmelzpunkt A (Fig. 2) oder dem natürlichen Schmelzpunkt I zukäme. Aus dem Verhalten des violetten Chlorids beim Erhitzen werden wir letzterer Auffassung den Vorzug geben.

Eine Bestätigung dieser Auffassung wäre auch zu erhalten, indem man zuerst oberhalb 83.5° die Schmelze sich ins Gleich-

gewicht stellen liefs, was, wie wir S. 45 gesehen, nach 48 Stunden der Fall wäre und dann durch Einsäen des grünen Chlorids den Erstarrungspunkt desselben bestimmte. Diese Arbeitsweise führt jedoch nicht zum Ziel, denn ist das Salz einmal geschmolzen, so kann es stundenlang bis auf 0° C unterkühlen, ohne dafs es erstarrt.

Einsäen von Kriställchen hilft sogar nichts. Bei Zimmertemperatur ist die unterkühlte Schmelze eine zähe, schwarzgrüne Flüssigkeit, die erst nach mehreren Tagen wieder völlig erstarrt zu einem harten hellgrünen Kuchen.

Hält man die Schmelze auf eine Temperatur, welche nur wenige Grade unter ihrem Schmelzpunkt gelegen ist, so erfolgt die Kristallisation wohl schneller als bei Zimmertemperatur, jedoch immer noch sehr langsam und ohne dafs dabei die Temperatur konstant bleibt.

Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes des violetten Salzes liefs ich absichtlich die Temperatur des Bades ziemlich schnell steigen, um den störenden Einflufs einer eventuellen Umwandlung möglichst zu verringern.

Tabelle 20.

Bestimmung des Schmelzpunktes des violetten Chromchloridhydrats.

Zeit in Min.	Temperatur		Zeit in Min.	Temperatur	
	d. Bades	der Substanz		d. Bades	der Substanz
0	87° C	71.6° C	7	114 ° C	94.2° C
1/2		74	7 1/2		94.0
1	91	76.4	8	117 ⁵	93.4
1 1/2		78.6	8 1/2		92.8
2	95	81	9	121	91.0
2 1/2		83.2	9 1/2		90.2
3	99	85.8	10	124	90.0
3 1/2		87.4	10 1/2		90.6
4	103	90.2	11	127	91.6 { völlig ge- schmolzen
4 1/2		91.4 Anf. d. Schmelzens	11 1/2		92.8
5	107	93	12	130	94.4
5 1/2		93.8	12 1/2		96.4
6	110	94.2	13	133	99.8
6 1/2		94.4 halbflüssig	13 1/2		103.8

Aus diesen Zahlen geht hervor, dafs während des Schmelzens die Temperatur sich erniedrigt. Die Farbe der Schmelze ist tiefgrün, das geschmolzene Chlorid wandelt sich teilweise in grünes Salz um, wodurch ein Gemisch entsteht, worin das übrige violette

Salz bereits bei niedrigerer Temperatur schmilzt. Der wahre Schmelzpunkt des violetten Salzes liegt demnach sicher nicht niedriger als 94.5° , ich habe ihn deshalb in Fig. 2 auf 95° angenommen.

Nach völliger Erstarrung des teilweise umgewandelten violetten Chlorids erhitze ich die Masse aufs neue. Jetzt fand ich 76.8° für den Anfang der Verflüssigung und 87° für den Endpunkt. Beide Punkte waren demnach erniedrigt, die Umwandlung deshalb weiter fortgeschritten, jedoch noch etwas violettes Salz übrig, weil der Schmelzpunkt des grünen bereits bei 83° liegt. Aus der Fig. 2 ist nun ersichtlich, daß die tiefste Temperatur, wobei das violette Salz noch unter Verflüssigung sich umwandeln kann, die eutektische ist. Deshalb liegt dieselbe jedenfalls nicht höher als 76.8° . Durch besondere Versuche fand ich 73° als die niedrigste Temperatur, wobei noch teilweise Verflüssigung des violetten Chlorids nach längerer Zeit stattfand. Um Wasserverlust vorzubeugen, schloß ich hierbei das Hydrat in dünnwandige Glasröhrchen ein, die in einem Thermostat aufgehangen wurden. Die eutektische Temperatur der Gemische liegt demnach jedenfalls sehr nahe an 73° .¹ Bei 78° trat auf diese Weise in einer Stunde völlige Schmelzung ein, nach einem Tage war die Masse grotzenteils erstarrt zu grünem Salz.

Bei 80° war das violette Chlorid innerhalb einer Stunde völlig geschmolzen. Sofort nach dem Schmelzen wurde die Flüssigkeit analysiert, der Gehalt derselben an violettem Chlorid erwies sich nur noch zu 59.2% . Durch fortgesetzte Umwandlung in grünes Salz kristallisierte dieses allmählich aus und die Masse war nach einem Tage (bei 80°) fast völlig darin verwandelt.

3. Resultate.

Das Verhalten des violetten Chlorids stimmt demnach in allen Hinsichten mit demjenigen des weniger stabilen Körpers (β) in der schematischen Schmelzfigur 2 überein.

Es ist nun nicht schwierig, die Lage dieser Figur für den Fall der Chromchloridhydrate angenähert zu bestimmen.

Der Schmelzpunkt B des violetten Hydrats liegt jedenfalls nicht niedriger als 95° . Aus dem Versuche bei 80° kann weiter die

¹ Direkte Bestimmung derselben durch Abkühlung eines geschmolzenen Gemisches ist wegen der langsamen Kristallisation unmöglich. Bei einem Versuch zur Schmelzung eines Gemisches der beiden Hydrate von 50% von jedem, fand ich den Anfang der Verflüssigung erst bei 81° . Ein solches mechanisches Gemisch liefert aber leicht zu hohe Werte.

Schlussfolgerung gezogen werden, daß eine Schmelze, die 59° violettes Salz enthält, bei 80° eben oder bereits nicht mehr gesättigt ist an violettem Chlorid.

Legen wir nun in der Annahme, daß der gefundene Punkt nahezu einem Punkte der Schmelzkurve entspricht, eine Kurve durch diesen Punkt und den Schmelzpunkt, so bekommt man bei der eutektischen Temperatur (von 73°) einen Gehalt der Schmelze an violettem Chlorid von etwa 50% und ist dadurch die Kurve des violetten Chlorids festgelegt. Für das grüne Chlorid ist die Hauptfrage, ob 83° als reiner oder als natürlicher Schmelzpunkt betrachtet werden soll. Da sich bei 80° aus der Schmelze des violetten Chlorids nach längerem Stehen grünes Chlorid abscheidet, liegt der natürliche Schmelzpunkt *I* dieses Chlorids jedenfalls nicht niedriger als 80° .

Nehmen wir denselben gerade bei 80° , so gehört dazu (nach S. 46) ein Gehalt von annähernd 36% violettes Chlorid; der reine Schmelzpunkt *A* wäre dann 83° ; die Schmelzkurve *AI* durch beide Punkte gelegt, würde dann jedoch einen viel zu hoch gelegenen Schnittpunkt *D* mit der Kurve des violetten Chlorids geben. Viel einfacher wird dagegen die Sache, wenn wir 83° als natürlichen Schmelzpunkt *I* annehmen (36% violettes Chlorid). Legt man nun durch *D* und *I* die Kurve des grünen Chlorids, so bekommt man für den reinen Schmelzpunkt einen Punkt *A* oberhalb 90° .

Daß man beim grünen Chlorid ziemlich genau immer den natürlichen Schmelzpunkt findet, hat seine Ursache wohl darin, daß die Umwandlung in der Schmelze grün \rightarrow violett, viel rascher geht als umgekehrt, und das Gleichgewicht viel näher an der grünen als an der violetten Seite liegt.

In Übereinstimmung mit der Fig. 2 ist nun auch gefunden, daß das grüne Chlorid die beständige feste Phase ist, die sich aus der Schmelze ausscheidet. Wie es mit der Beständigkeit der festen Chloride steht, wenn dieselben sich bei niedriger Temperatur aus Lösungen abscheiden, werden wir in § IV darlegen.

§ IV. Die Löslichkeit der Chromchloridhydrate in Wasser bei 25° als Funktion der inneren Zusammensetzung der gesättigten Lösungen.

1. Methode.

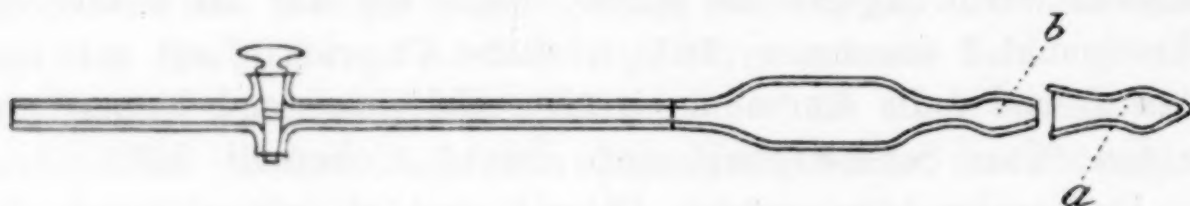
Im vorigen haben wir einen Einblick bekommen in die Schmelzerscheinungen und die Gleichgewichte zwischen den beiden Salzen

in ungesättigter wässriger Lösung. Im folgenden wollen wir das Verhalten gesättigter Lösungen beider Salze untersuchen.

Wird die Sättigungsgrenze genügend schnell erreicht, so läßt sich für eine Flüssigkeit, welche mit der festen Substanz in Berührung ist, erwarten, daß diese Grenze mit der Änderung der inneren Zusammensetzung eine Verschiebung erleiden wird. Z. B. schütteln wir eine überschüssige Menge des grünen Chlorids mit wenig Wasser, so daß die Sättigungsgrenze schnell erreicht wird und lassen wir sie dann so lange stehen, bis ein gewisser Teil des grünen Chlorids in der gesättigten Lösung sich in das violette Salz umgewandelt hat, so ist diese Lösung dem grünen Chlorid gegenüber ungesättigt geworden, und wird wiederum eine gewisse Menge des grünen Salzes lösen können.

Ich verfuhr folgendermaßen:

Unter Eiskühlung rieb ich schnell das Chromchloridhydrat mit wenig, zuvor auf 0°C abgekühltem Wasser, zu einem dünnen Brei zusammen, damit die Temperatur durch die beträchtliche Lösungswärme nicht erhöht wurde.¹ Mit diesem Brei beschickte ich eine Flasche, welche gut verschlossen (mit Gummistopfen) im Thermostat



Inhalt bis zur Marke etwa 2 cm

Fig. 3.

auf 25°C , mittelst eines Schüttelapparates fortwährend in Bewegung gehalten wurde.

Die erste Bestimmung machte ich etwa eine Viertelstunde nachdem die Flasche in den Thermostat gebracht war. Vorläufige Versuche hatten gezeigt, daß die Flüssigkeit bei 25° etwa innerhalb zehn Minuten völlig gesättigt war.

Das Gleichgewicht zwischen den beiden Kristallen und der Flüssigkeit stellt sich also viel schneller ein, als die Umlagerung in

¹ Nach RECOURA ist die Lösungswärme in sehr viel Wasser beinahe Null, in wenig Wasser deutlich positiv, in der gesättigten Lösung muß dieselbe jedoch negativ sein, weil die Löslichkeit des Hydrats mit steigender Temperatur zunimmt.

der Lösung (§ II), sodafs zu jeder inneren Zusammensetzung der Flüssigkeit die zugehörige Löslichkeit gefunden werden kann.

Vor jeder Probenahme liefs ich den Brei eine Minute lang sich absetzen und sog mittelst einer kleinen gewogenen Pipette (siehe Fig. 3) etwas von der Flüssigkeit ab, welche durch einen Baumwollepfropfen (in *b*) filtriert wurde.

Der Inhalt der Pipette wurde dann mit Eiswasser in ein mit Eis gekühltes 100 ccm fassendes Mefskölbchen gespült und dieses mit Eiswasser bis zur Marke angefüllt. In 25 ccm wurde bei 0° rasch das sofort fällbare Chlor bestimmt und in anderen 25 ccm in der Siedehitze der Totalchlor.

2. Löslichkeit des grünen Chlorids.

Durch Vorversuche wurde der Umfang der Löslichkeitsänderung und daraus die geeigneten Mengen Salz und Wasser bestimmt, welche zusammenzubringen wären, damit leicht die nötigen Proben gesättigter Lösung herausgenommen werden konnten.

Tabelle 21 (siehe Tafel und Fig. 4).

Änderung der Löslichkeit des grünen Chromchloridhydrats als Funktion der inneren Zusammensetzung seiner gesättigten Lösung bei 25° C.

25 g grünes Chromchloridhydrat. 10 g Wasser.

Zeit in Tagen	Stdh.	Abgewog. Flüssig- keits- menge	AgCl ge- funden (sofort fällbar)	AgCl ge- funden (Gesamt- menge)	Löslich- keit in %	Zusammenetzung. d. ge- sättigten Lösung in %	
						viol. Salz	grünes Salz
	1/4	1.4734 g	0.1410 g	0.3500 g	58.36	8.30	91.70
	1/2	1.6679	0.1678	0.4022	59.39	12.57	87.43
	4	1.1704	0.1492	0.2992	63.27	24.80	75.20
1		1.2652	0.2046	0.3502	68.50	37.64	62.36
2		1.3502	0.2262	0.3732	68.42	40.90	59.10
3		1.2942	0.2230	0.3605	68.95	42.78	57.22
11		1.4850	0.2562	0.4140	69.01	42.84	57.16
13		1.6214	0.2794	0.4536	69.24	42.39	57.61
19		1.3700	0.2344	0.3796	68.58	42.62	57.38

Die erhaltenen Zahlen sind in der Tafel ¹ und in Fig. 4 dargestellt durch die Kurve *LK*. Die Löslichkeit des grünen Chlorids steigt bis etwa 68.5 %, während die Transformation des grünen Salzes in

¹ Die Tafel dient zur genauen Angabe der Versuchsergebnisse.

violettes Chlorid in der Lösung bis zu einem Grenzgehalt von etwa 43 % violettes und 57 % grünes Salz fortschreitet. Wenn der Maximalgehalt der Lösung (68.5 %) erreicht ist, schwankt jedoch die innere Zusammensetzung der Lösung noch einige Zeit. Es scheint deshalb, als ob das definitive Gleichgewicht in der gesättigten Lösung nur schwierig erreicht wird. Der Endpunkt *K* der Kurve

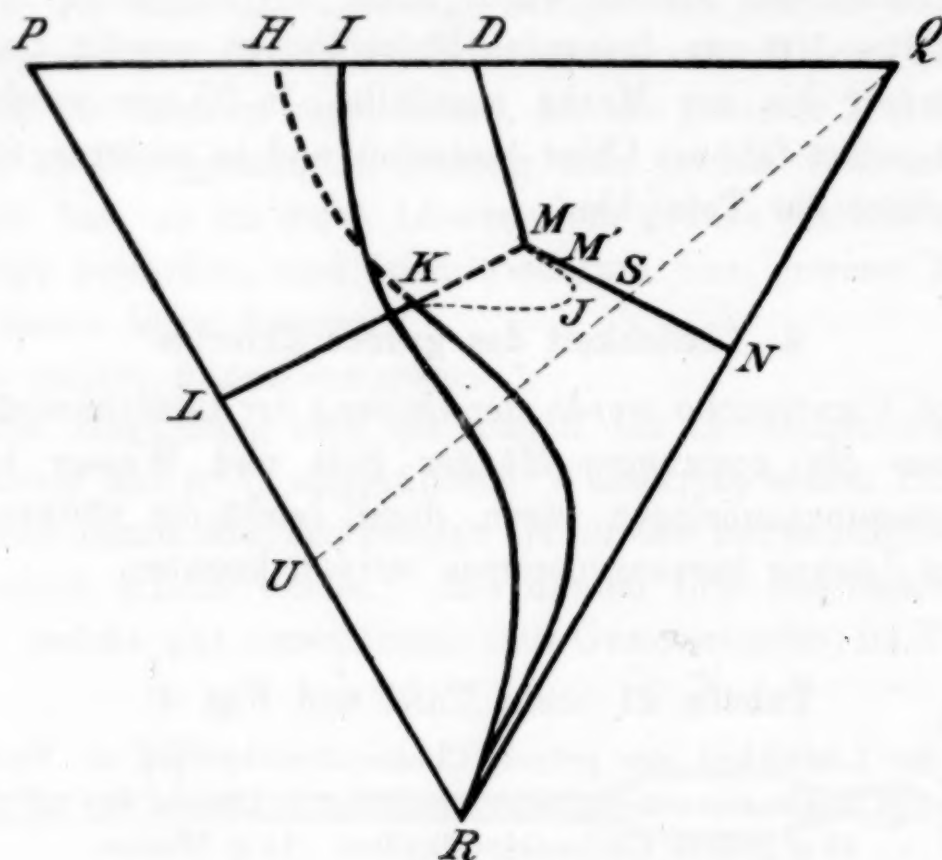


Fig. 4.

LK (Sättigungs- oder Löslichkeitsisotherme des grünen Chlorids für 25°) liegt zu gleicher Zeit auf der Gleichgewichtsisotherme *RK* für 25°.

Für den Anfangspunkt *L* der Löslichkeitsisotherme bekommt man durch Extrapolation den Wert 56 %. Diese Zahl würde demnach die Löslichkeit des grünen Chlorids darstellen, wenn es möglich wäre, dasselbe während der Auflösung vor einer teilweisen Umwandlung in violettes zu schützen. Der Punkt *L* ist daher nicht experimentell zu bestimmen.

3. Löslichkeit des violetten Chlorids.

Die ersten Daten (bis zum Maximum) werden dargestellt durch die fast gerade Linie *NM'* (Fig. 4).

Die anfängliche Löslichkeit des violetten Salzes ist etwa 62 %, also größer als die des grünen Salzes (56 %) und nimmt während

der Umwandlung in der Lösung stetig zu. Die Zunahme ist jedoch ebenso wie beim grünen Salze geringer als der umgewandelte gelöste Teil.

Durch Vergleich mit der vorigen Tabelle sieht man, daß die Umwandlung des violetten Salzes in der Lösung viel langsamer geht als umgekehrt; daher war es auch möglich, die anfängliche Löslichkeit zu bestimmen, wobei fast kein grünes Salz gebildet war. Nach etwa einer Woche, als eine Maximallöslichkeit von 72 % erreicht war (und der Gehalt an violettem Salz bis 62.5 % abgenommen hatte), trat eine Abnahme der Totalkonzentration ein, während die Umwandlung des violetten Salzes in der Lösung noch weiter fortschritt.

Zu gleicher Zeit wurde festgestellt, daß sich das noch überschüssige feste violette Salz in grünes umzuwandeln anfang, während aus der Lösung sich grünes Salz ausschied. Die Lösung durchläuft dabei Punkte einer unregelmäßigen Kurve MJK (Fig. 4) und gelangt schließlich in die Nähe des Punktes K , welcher den Endpunkt der Löslichkeitskurve des grünen Chlorids angibt. Jedoch wird dieser Endpunkt von der Seite des violetten Chlorids nur langsam erreicht und man bekommt sogar hin und her schwankende Zahlen.

In der Absicht, die Kurve des violetten Salzes noch etwas weiter fortzusetzen, wiederholte ich den Versuch mit einer kleinen Abänderung. Ich löste nämlich das violette Salz in einer ca. 35 %igen Lösung von grünem Chlorid. Infolgedessen bekam ich sofort eine Löslichkeit und innere Zusammensetzung der Lösung, welche sonst erst nach einigen Tagen erreicht worden wäre. Auf diese Weise hoffte ich rascher und auch weiter auf der Kurve NM' fortschreiten zu können, bevor die Auskristallisation des grünen Chloridhydrats störend eintrat.

Ich bekam jetzt folgende Ergebnisse: (S. Tabelle 23, S. 57.)

In Fig. 4 wird eine 35 %ige Lösung von grünem Chlorid durch den Punkt U dargestellt. Löst man in dieser Flüssigkeit jetzt violettes Chlorid, so schreitet man auf der Geraden UQ fort bis zu seinem Schnittpunkt S mit der Lösungsisotherme NM' .

Die erste Bestimmung gab auch wirklich einen Punkt, welcher fast gerade auf dieser Isotherme und in der Nähe von S gelegen war. Die Strecke US wird der Sättigungsgeschwindigkeit entsprechend sehr schnell zurückgelegt. Von dem Punkte S an steigt jetzt die Löslichkeit infolge der fortschreitenden Umwandlung violett → grün wieder an, jedoch etwas stärker, als beim vorigen

Versuch; die neue Isotherme liegt etwas zur rechten Seite der vorigen. Auch wird jetzt eine grössere Maximallöslichkeit M erreicht (76.38 ‰).

Der Endpunkt M , wobei die Kristallisation vom grünen Chlorid anfang, liegt ziemlich genau in der Verlängerung des Teiles LK der Lösungsisotherme des grünen Chlorids und stellt daher wohl ungefähr eine Lösung dar, welche zu gleicher Zeit mit den beiden Chloriden im Gleichgewicht (gesättigt) ist.

Jedoch kann dieses nur vorübergehend der Fall sein, weil der Punkt M , ebenso wie die ganze Isotherme NM des violetten Chlorids, Lösungen darstellen, die innerlich nicht im Gleichgewicht sind, sondern sich noch im Gebiete der Umwandlung violett \rightarrow grün befinden.

Träte nun die Umwandlung des überschüssigen festen violetten Chlorids nicht zu frühzeitig ein, so würde die Löslichkeit des violetten Chlorids immer ansteigen können bis zum Punkte M . Bei weiterer Fortschreitung vorbei der Isotherme KM des grünen Chlorids würde die Lösung in bezug auf dasselbe übersättigt werden.

Fing nun die Abscheidung im richtigen Moment an, so würde die Lösung nicht aus dem Punkte M hinaus kommen,¹ bevor alles feste violette Salz in grünes umgewandelt war.

Nachher würde die gesättigte Lösung des grünen Salzes den Teil MK seiner Isotherme durchlaufen und so schliesslich den Punkt K erreichen, der die einzige Lösung darstellt, welche sowohl innerlich als mit der festen Phase im Gleichgewicht ist.

Fängt dagegen die Umwandlung der violetten Kristalle in grünes Salz früher als bei M an, so wird die Lösung in bezug auf grünes Chlorid ungesättigt sein und dasselbe sich teilweise wieder auflösen. Dadurch kommt die Lösung doch bald in die Nähe des Punktes M auf die Isotherme des grünen Chlorids und konnte von dort zu K als Endpunkt gelangen.

Tatsächlich ging bei beiden Versuchen die Rückkehr zum Punkte K von dem Augenblick an, da das grüne Chlorid auftrat, auf ziemlich unregelmässige Weise vor sich.

Im zweiten Versuch fand ich sogar eine zeitliche Zunahme des violetten Chlorids in der Lösung statt einer Abnahme.

¹ Trete dagegen keine Ausscheidung von grünem Chlorid ein, so würde die Lösungsisotherme NM noch weiter zu verfolgen sein, bis sie die Gleichgewichtsisotherme KH erreichte. Dieses erwies sich praktisch nicht erreichbar.

Die meisten Punkte der krummen Bahn MJK , die durchlaufen wurden, liegen tatsächlich im Gebiet der Lösungen, welche den Isothermen LM und NM nach zu urteilen, beiden Chloriden gegenüber ungesättigt sein sollten, während doch jedenfalls das feste grüne Chlorid am Boden lag und anfangs auch noch das violette.

Die Kurve MJK stellt daher sicher keine definitiven (wenn auch zeitliche) Sättigungszustände dar. Die Geschwindigkeiten der Umwandlung des violetten Chlorids in und neben der Lösung und der Kristallisation des grünen aus der Lösung werden von Punkt zu Punkt sich ändern und können bereits vielerlei Unregelmäßigkeit verursachen. Daneben glaube ich, daß in der Lösung noch andere Vorgänge stattfinden, worüber wir zurzeit nichts Bestimmtes wissen und die verursachen, daß man bei Änderung der Versuchsbedingungen stets etwas andere Resultate bekommt.

4. Resultate.

Die Bestimmung der Lösungsisothermen der beiden Chloride bei 25° , sowie die der Gleichgewichtsisotherme für dieselbe Temperatur, gibt jetzt eine ganz klare Einsicht in die früher scheinbar so verwickelten Verhältnisse und erklärt, warum aus wässriger Lösung bei 25° nur das grüne Chlorid als stabile feste Phase auskristallisieren kann. Die verdünntesten Lösungen enthalten fast nur violettes Chlorid; je mehr die Konzentration steigt, je mehr nimmt auch der Gehalt an grünem Chlorid in der Lösung zu.

Die Gleichgewichtsisotherme gibt für jede Totalkonzentration das einzig mögliche innere Gleichgewicht zwischen grün und violett bei 25° an. Von R bis K sind alle diese Lösungen aber ungesättigt sowohl in bezug auf grünes als auf violettes Salz und können mit keiner der beiden festen Phasen für sich oder zusammen im Gleichgewicht sein.

Die Kurven LK und MN stellen dagegen resp. Lösungen dar, die mit festem grünem oder violettem Chlorid in Gleichgewicht sind, welche aber kein Gleichgewicht darstellen zwischen den beiden Chloriden in der Lösung.

Weil nun die Gleichgewichtskurve der Lösungen wohl die Lösungsisotherme des grünen, nicht die des violetten Salzes schneidet, so ist die einzige Lösung, welche sowohl innerlich im Gleichgewicht ist, in bezug auf das Verhältnis grün-violett, als auch zu gleicher Zeit gesättigt ist, die Lösung K , welche zur Lösungsisotherme des grünen Chlorids gehört.

Deshalb kann nur das grüne Chromchloridhydrat bei 25° eine gesättigte Lösung bilden, welche definitiv in Gleichgewicht ist und kann es sich auch aus einer solchen Lösung durch Verdampfen ausscheiden.

Das grüne Chlorid ist daher bei 25° auch die einzig stabile Phase.

Zu diesem Resultate kam auch RECOURA. Er meinte sogar, das violette Salz wäre im festen Zustande nur sehr kurze Zeit haltbar. Nach meiner Erfahrung ist seine Haltbarkeit bei gewöhnlicher Temperatur sehr groß, wenn man bei der Bereitung nur Sorge trägt, es durch Umpräzipitieren gut von dem grünen Chlorid zu befreien und durch wiederholtes Auswaschen mit trockenem Aceton auch die wässrige salzsäurehaltige Mutterlauge völlig zu entfernen.

Das Aceton läßt man im Vakuum über Schwefelsäure und anhydrichem Calciumoxyd verdampfen.

Ich habe bereits seit zwei Jahren eine Probe in zugeschmolzenem Rohr aufbewahrt, welche noch keine Umwandlung zeigt.¹

Bringt man es jedoch nur mit feuchter Luft in Berührung, so tritt nach kurzer Zeit die Umwandlung ein, welche schliesslich vollständig wird.

5. Einfluß anderer Lösungsmittel.

Da beide isomeren Chromchloride wasserhaltig sind, ist Wasser das meist natürliche Lösungsmittel. Es fragt sich jedoch, wie andere Lösungsmittel sich verhalten.

Ich habe zur Beantwortung dieser Frage keine ausführlichen Untersuchungen angestellt, sondern nur ein paar qualitative Versuche gemacht, in erster Linie mit Aceton, weil dieser Flüssigkeit als Lösungsmittel für das grüne Chlorid, bei der Bereitung des violetten Chlorids eine Rolle zukommt.

In völlig wasserfreiem Aceton² ist das grüne Salz nur wenig löslich, das violette Salz fast unlöslich. Nach längerem Stehen löst sich nur ganz wenig violettes Salz, welches dem Aceton eine Pfirsichfarbe erteilt, während das grüne Salz sich mit schwarz-

¹ Bei höherer Temperatur findet jedoch auch in trockenem Zustande eine Umwandlung statt. HIGLEY erhitzte nämlich das violette Salz etwa während 4 Stunden auf 70°. Die Analysenergebnisse waren 29.1 bis 26.8 % sofort fällbares Chlor. Ich berechne aus diesen Zahlen einen Gehalt an violetterm Chlorid der erhitzten Substanz von 59.3 bis 50.8 %.

² 3 Monate über Chlorealcium getrocknet.

brauner Farbe löst, auch die Umwandlung des violetten Salzes bleibt aus.

Die winzige Initiallöslichkeit des violetten Salzes macht begreiflich, daß die Umwandlung in Aceton viel weniger leicht vor sich geht als in Wasser. Vergrößert man dieselbe durch Wasserezusatz, so erfolgt die Umwandlung schon viel leichter, wiewohl bei kleinerem Wassergehalt augenscheinlich die Initiallöslichkeit des violetten Chlorids noch stets viel kleiner ist als diejenige des grünen Salzes.

In dieser Hinsicht unterscheiden sich demnach die Acetonlösungen von den wässerigen, und hierauf Nachdruck zu legen hat einige Bedeutung, weil hierdurch betont wird, daß zwei feste Phasen, die chemisch isomer sind, sich verschieden verhalten von solchen, die nur im Verhältnis der Polymorphie zueinander stehen¹. Bei solchen Phasen hat immer die weniger stabile die größte Löslichkeit. Bei isomeren Körpern ist das fakultativ.

Mit absolutem Alkohol ist die Erscheinung noch deutlicher zu verfolgen. Das grüne Salz löst sich sofort ziemlich stark und die Löslichkeit nimmt zu; das violette Salz ist fast unlöslich, jedoch löst sich schon nach kurzer Zeit mit grüner Farbe ein Teil desselben, bis sich schließlich eine ziemlich konzentrierte grüne Lösung gebildet hat.

§ V. Gesamtüberblick und räumliche Darstellung des ternären Systems: grünes Chromchloridhydrat, violettes Chromchloridhydrat, Wasser.

1. Wahl der Komponenten.

Nachdem wir in § III das Verhalten beider Chloride beim Schmelzen und Erstarren, in § II und IV das Verhalten in wässriger Lösung klargelegt haben, erschien es erwünscht, die erhaltenen Ergebnisse in der Weise zusammenzustellen, daß wir auch über das Verhalten bei zwischenliegenden Temperaturen (25—84°) orientiert werden und womöglich außerdem noch für niedrigere Temperaturen (unterhalb 25°) die wahrscheinlichste Sachlage übersehen können.

¹ Hierbei werden bei allen Temperaturen, auch wenn die beiden festen Phasen nicht koexistieren können, bei gleichem Gehalt identische Lösungen geliefert.

Dies ist nun im allgemeinen möglich, indem wir das System der beiden Chloride und Wasser als ternäres System auffassen, dessen Schmelz-, Lösungs- und Gleichgewichtserscheinungen in einer Raumfigur zusammengefaßt werden können.

Als Komponenten werden wir dazu Wasser, grünes Chloridhydrat und violettes Chloridhydrat wählen, erstens weil die Isomerie der beiden Salze bis jetzt nur bei diesen $6\text{H}_2\text{O}$ haltenden Hydraten bekannt ist, zweitens weil bei meiner Untersuchung niemals ein niedrigerer Wassergehalt als $6\text{H}_2\text{O}$ in Betracht kommt, so daß alle Lösungen faktisch aus den genannten drei Komponenten aufzubauen sind.¹

Welche Änderungen in einem solchen ternären System im allgemeinen eintreten, wenn zwei der Komponenten ineinander umwandelbar sind, ist vor kurzem von BAKHUIS ROOZEBOOM und ATEN² ausführlich vom Standpunkte der Phasengleichgewichte dargelegt worden. Die vorliegende Untersuchung bietet also einen Spezialfall der in dieser Abhandlung entwickelten Gleichgewichte.³

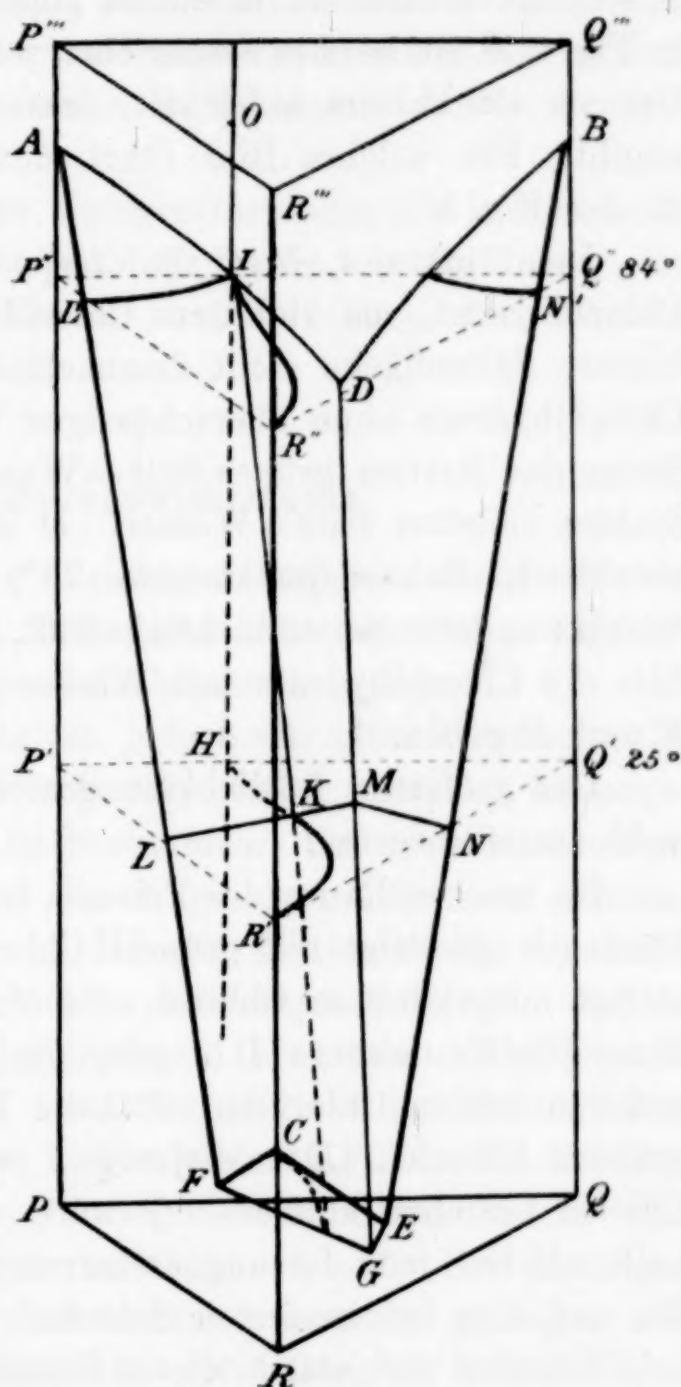


Fig. 5.

¹ In Wirklichkeit sind natürlich diese Systeme viel verwickelter, da wir absehen von Ionisation, Hydratation und Hydrolyse, welche Erscheinungen in der Lösung stattfinden. Erst wenn darüber auch noch quantitative Daten vorliegen, würde es vielleicht nützlich sein, das System als quaternäres oder solches noch höherer Ordnung aufzufassen.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 53 (1905), 449.

³ Im Laufe meiner Untersuchungen erschienen mehrere Abhandlungen, die dergleichen Beispiele bei organischen Isomeren behandelten, welche einfachere Verhältnisse boten, als die hier vorliegenden, und auch nicht vom

2. Allgemeine Gestalt der Raumfigur.

Bekanntlich werden die Schmelz- und Lösungserscheinungen in einem ternären System am besten übersehen, wenn man die Mischungsverhältnisse in einem gleichseitigen Dreieck darstellt, wie in Fig. 4, S. 56 bereits beschrieben wurde, und nun auf einem solchen Dreieck ein Prisma aufrichtet, dessen Vertikalachse die Temperatur angibt. Ein solches Bild führt nun für das untersuchte System zu der Fig. 5.

Die Punkte *A*, *B*, *C* sind resp. die Schmelzpunkte von grünem Chloridhydrat, von violetter Chloridhydrat und vom Wasser. Die hintere Seitenfläche stellt demnach das binäre System der beiden Chloridhydrate ohne überschüssiges Wasser dar, die linke Seitenfläche das System grünes Salz—Wasser, die rechte Seitenfläche das System violetter Salz—Wasser. *D* ist der aus § III schon bekannte eutektische Schmelzpunkt (etwa 73°) der beiden hydratischen Salze. Was die anderen Seitenflächen betrifft, habe ich vorläufig angenommen, daß die Chloridhydrate mit Wasser jedes einen eutektischen Punkt *F* und *E* geben.

Der größeren Löslichkeit des violetten Salzes wegen läge *E* wohl am niedrigsten.

Im inneren Raum des Prismas ist weiter *ADGF* die Fläche für Lösungen gesättigt mit grünem Chlorid, *BDGE* für Lösungen gesättigt mit violettem Chlorid, *CFGE* für Lösungen gesättigt mit Eis. Die Raumkurve *DG* gibt die Reihe von Lösungen, welche mit den beiden Chloriden, *FG* die Lösungen, welche mit Eis und grünem Chlorid, *EG* diejenige, welche mit Eis und violettem Chlorid bestehen können. *G* wäre der eutektische Punkt, unterhalb welches jede Lösung erstarren würde zu einem Gemisch von Eis und den beiden festen Salzen.

Bringen wir jetzt in dieser Raumfigur einen horizontalen Durchschnitt an, also für eine gegebene konstante Temperatur, so bekommen wir als Schnittkurven zwei Lösungsisothermen, welche dem-

Standpunkte der Phasengleichgewichte betrachtet wurden, so C. S. HUDSON, *Journ. Am. Chem. Soc.* 26 (1904), 1065, eine Untersuchung über „the Hydration of Milksugar“. Seine Methode zur Berechnung der inneren Zusammensetzung der Lösung aus der Löslichkeitszunahme ist aber nur für verdünnte Lösungen gültig. Siehe auch TANRET, *Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 33, 337 und T. M. LOWRY, Multirotation der Glukose. *Chem. Soc. London* 83 (1903), 1314; *Proc. Chem. Soc.* 20, 108.

nach die bei dieser Temperatur möglichen gesättigten Lösungen angeben. Oberhalb der Temperatur des eutektischen Punktes *D* hängen diese Löslichkeitskurven, wie aus der Fig. 5 leicht ersichtlich, nicht zusammen.

Unterhalb *D* treffen dieselben zusammen in einem Punkte *M*, innerhalb des Dreieckes gelegen, und zur eutektischen Kurve *DG* der beiden Chloride gehörend, wie z. B. bei dem Schnitte für 25° der Fall ist.

Unterhalb *C*, also bei einer Temperatur unter 0° , kommt noch eine Eiskurve dazu, und unterhalb *E* wurde die Eiskurve, die anderen begegnen und so ein kleines Dreieck bilden, doch können wir hier diese Sache ruhen lassen.

3. Lage der Gleichgewichtsfläche.

Die allgemeine Gestalt der Gleichgewichtsfigur würde so wie ich sie oben beschrieben habe, nur gelten für den Fall, daß sowohl das grüne wie das violette Salz beständig wären.

Dieses trifft hier aber nicht zu, jedoch war glücklicherweise die Umwandlungsgeschwindigkeit klein genug, um die zeitlichen Lösungsgleichgewichte ziemlich genau zu bestimmen. Um jetzt einzusehen, wie inmitten dieser Raumfigur die Lage der definitiven Gleichgewichte ist, werden wir die in § III und IV erworbene Kenntnis über die Lage des Gleichgewichtes in wässerigen Lösungen und in der Schmelze der beiden Chloridhydrate benutzen. Die Gleichgewichtskurve für die binären Gemische der beiden Salze, ohne überschüssiges Wasser liegt also in der hinteren Fläche des Prismas und wird mit den Buchstaben *OI* angedeutet. Diese Kurve war zwischen 100 und 84° fast eine vertikale Gerade. Bei niedriger Temperatur wäre dieselbe nur fortzusetzen, wenn es gelänge, der Kristallisation des grünen Salzes aus der Schmelze beider Salze vorzubeugen.

Für die Fortsetzung bis 25° haben wir mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit (s. S. 47 u. 48) den Punkt *H* angenommen.

Wäre nun das Wasser ein indifferentes Lösungsmittel, so würde die Möglichkeit bestehen, daß die Gleichgewichtsfläche im ternären System aus einer Reihe Geraden zusammengesetzt wäre, dadurch entstehend, daß man Gleichgewichtspunkte der Hydrate ohne Wasser (als Punkte der Kurve *OI*), bei jeglicher Temperatur mit der vertikalen Achse *RR'''* des Prismas durch horizontale Gerade

verband, also annahm, daß das Gleichgewichtsverhältnis durch Verdünnung nicht beeinflusst würde.

So einfach steht es hier aber nicht und begreiflicherweise, weil eben die Art der Isomerie eine Hydratisomerie ist.

Wir haben oben schon gesehen (S. 45), wie bei 84° die Gestalt der Gleichgewichts-Isotherme stark von einer Geraden abwich.

Der obere Durchschnitt $P'' Q'' R''$ der Raumfigur ist für diese Temperatur (84°) genommen, die Gleichgewichtskurve ist hier eben ganz realisierbar und schließt sich im natürlichen Schmelzpunkt I , an die Löslichkeitsisotherme $L' I$ des grünen Chlorids an.

Bei niedriger Temperatur wird ein stets größerer Teil der Gleichgewichtskurve nicht realisierbar werden, der realisierbare Teil wird sich stetig mehr nach der violetten Seite verschieben. Die Gestalt der Gleichgewichtsfläche also, welche sich mit Rücksicht auf die Gestalt der Kurven für 84 und 25° ableiten läßt, ist deshalb eine sehr komplizierte.

4. Beständigkeitsgrenzen des grünen Chlorids.

Von dem natürlichen Schmelzpunkt I an schneidet die Gleichgewichtsfläche zuerst nur die Lösungsfläche des grünen Chlorids nach einer Raumkurve IK , so daß von $84-25^{\circ}$ das grüne Chlorid sicher die einzige beständige Phase ist.

Dieses Verhalten würde sich jedoch umkehren können, wenn bei weiterer Temperaturerniedrigung die Gleichgewichtsfläche die eutektische Kurve DG schneite und demnach unterhalb dieser Temperatur die Schnittkurve IK von der Lösungsfläche ($AFGD$) des grünen Chlorids auf die Lösungsfläche ($BEGD$) des violetten Chlorids überträte. Sehr wahrscheinlich ist aber eine solche Umkehrung nicht, wenn man bedenkt, daß von $84-25^{\circ}$ auf der Schnittkurve IK das Verhältnis grün-violett sich nicht stärker ändert als von $36-43\%$ violettes Salz, während auf der eutektischen Kurve DM im selben Intervall dieses Verhältnis sich von $50-60\%$ violettes Salz verschiebt. Auch wurde noch konstatiert, daß bei 0° noch eine Umwandlung vom feuchten violetten Chlorid nach einiger Zeit stattfindet, und die Schnittkurve IK also auch bei 0° noch in der Lösungsfläche des grünen Chlorids liegt.

Bleibe dies auch bei weiterer Temperaturerniedrigung der Fall, so sollte die Gleichgewichtsfläche schließlich die eutektische Kurve

FG schneiden, und in diesem Schnittpunkt würde die Lösung völlig zu einem Gemisch von Eis und grünem Chlorid erstarren, wozu zuerst das in der Lösung enthaltene violette Chlorid sich ganz in grünes umwandeln müßte.

Ich habe diese Sache nicht weiter verfolgt, weil nach den Angaben von GODEFROY¹ und WERNER² sich aus den Lösungen des grünen Hydrats bei niedriger Temperatur ein wasserreicheres Hydrat $\text{CrCl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ bildet, so daß zur Klarlegung dieser Verhältnisse eine ausführliche Untersuchung nötig wäre.

Die Raumfigur wäre demnach für die niedrigeren Temperaturen wohl komplizierter als wir oben angenommen haben.

Auch RECOURA nimmt an, das grüne Chlorid sei die beständige Form, welche Annahme er auf thermochemische Ergebnisse begründet. Die Umwandlungswärme des festen violetten Chlorids in festes grünes Chlorid soll nach RECOURA nämlich + 2.66 cal. pro Gramm-Mol $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ betragen.³

Diese Tatsache liefert aber noch gar keinen Beweis dafür, daß die grüne Modifikation die stabile ist. Schon bei den festen Phasen, die nur im Verhältnis der Polymorphie zueinander stehen, kann der metastabile Zustand sowohl mit positiver, wie mit negativer Wärmetönung sich in den stabilen Zustand umwandeln.⁴ Bei den festen Phasen, die im Verhältnis der Isomerie zueinander stehen, ist dies um so mehr möglich. Ebenso wie bei polymorphen Phasen läßt sich jedoch aus dem thermischen Versuch wohl ableiten, daß — wenn irgendwo ein Umwandlungspunkt zwischen grünem und violettem Chlorid bestände — dieser oberhalb 15° gelegen sein sollte und dann die grüne Form unterhalb, die violette Form oberhalb dieser Temperatur stabil sein würde.

¹ *Compt. rend.* 100, 105.

² l. c.

³ Er leitet diesen Wert ab, (*Compt. rend.* 102, 550), indem er einerseits die Lösungswärme der beiden Hydrate in 150 Mol. H_2O bestimmt, andererseits die Umwandlungswärme der grünen in die violette Lösung.

Eine einfache Berechnung liefert den gefundenen Wert. Jedoch steckt darin ein Fehler, weil die Umwandlungswärme von einer Lösung mit 1000 Mol. H_2O bestimmt wurde. Der Fehler ist vielleicht unbedeutend, weil nach der vorliegenden Untersuchung auch die Lösung in 150 Mol. H_2O ($\pm 9\%$ Chlorid in Gewicht) nach erreichten Gleichgewicht nahezu ausschließlich violettes Chromchloridhydrat enthält und der Unterschied der Lösungswärmen in 150 und 1000 Mol. H_2O wohl gering sein wird.

⁴ BAKHUIS ROOZEBOOM, Die heterogenen Gleichgewichte I, S. 178. Vieweg und Sohn, Braunschweig.

Erst aus der vorliegenden Untersuchung geht hervor, daß von 0° bis zum Schmelzpunkte die grüne Form die beständige ist; deshalb existiert der mögliche Umwandlungspunkt oberhalb 15° nicht.

Umgekehrt würde ein Umwandlungspunkt unterhalb 15° nur auftreten können, wenn die Wärmetönung bei der Umwandlung ihr Zeichen wechselte, was aber nur durch die Differenz der spezifischen Wärmen beider Chloride verursacht werden könnte. Da wir hierüber nichts wissen, bleibt die Möglichkeit eines Umwandlungspunktes bei niedriger Temperatur nicht ausgeschlossen, doch wird jedenfalls ein solcher Punkt weit unterhalb 15° liegen müssen — weil die genannte Differenz wohl klein sein wird — und sicher unterhalb 0° , wie oben schon dargelegt worden ist.

Auch bei niedriger Temperatur ist demnach eine Umkehrung der Stabilität wenig wahrscheinlich.

5. Erläuterung der Bereitungsweise des violetten Chlorids.

Durch die Ergebnisse vorliegender Arbeit sind wir imstande, die Zweckmäßigkeit der bisher benutzten rein empirischen Bereitungsweisen des violetten Chlorids zu beurteilen. Weil bei 0° das grüne Chlorid die beständige Form ist, steht von vornherein fest, daß auf einer event. Umkehrung der Beständigkeit keine der bekannten Methoden beruhen kann.

Es stellt sich daher um so mehr die Frage heraus, wie es möglich ist, daß man die violette Form aus einer Lösung des grünen Chlorids abscheiden kann.

Ich erinnere, daß die Methode RECOURAS, welche dies bezweckt, darin besteht, daß man eine etwa 50%ige Lösung des grünen Chlorids erhitzt und nach einer Abkühlung bei 0° mit Salzsäuregas sättigt. Diese Erhitzung (nach RECOURA einige Minuten auf 80° — eine halbe Stunde Sieden gibt besseres Resultat) kann nichts anderes bezwecken als eine rasche Überführung der grünen Lösung in ihren Gleichgewichtszustand. Dieser liegt bei 84° wohl etwas mehr zur grünen Seite als bei 25° ; bei letzteren Temperaturen aber würde man tagelang auf die Einstellung des Gleichgewichtes warten müssen.

Der Vorteil des Siedens ist also wohl deutlich. Die schnelle Abkühlung bis 0° wird diesen Zustand wohl ungeändert lassen. Hielt man längere Zeit auf 0° , so würde sogar der Gehalt an violettem Chlorid noch zunehmen; jedoch geht die Umwandlung bei 0° viel zu langsam um benutzt zu werden.

Die Einleitung von Salzsäure kann zweierlei Resultate haben. Erstens wird dadurch das Gleichgewicht in der Lösung (s. S. 48) bedeutend in die Richtung des grünen Salzes verschoben, zweitens wird dadurch die Löslichkeit der beiden Salze sehr stark vermindert.

Der erste Einfluß wirkt sogar bei 25° und um so mehr bei 0° sehr langsam, der zweite macht sich unmittelbar geltend. Es präzipitiert demnach sowohl grünes als violettes Chlorid.

Ob dabei das Verhältnis von dem in der Lösung bestehenden merklich abweicht, ist unbekannt; jedenfalls geschieht die Bereitung rasch genug, um einer nur einigermaßen erheblichen Umwandlung während der Präzipitation vorzubeugen. Dagegen steht nicht fest, ob eine 50 %ige Lösung die geeignetere ist; welche Konzentration die geeignetste wäre, würde nur nach Bestimmung der Lösungsisothermen beider Salze in der Salzsäurelösung festzustellen sein.

Durch Auswaschen mit Aceton wird ein Teil des grünen Salzes gelöst und durch Wiederholung der Operationen bekommt man schliesslich reines, violettes Chromchloridhydrat.

Einfacher noch steht die Sache bei der alten Methode von RECOURA und der neuen von WERNER und HIGLEY. Beide gehen von gewöhnlichem Chromalaun aus.

Es scheint, daß dessen Lösung nahezu ausschließlich die violette Modifikation des Chromsulfats enthält. Entweder mit BaCl_2 (RECOURA) oder mit H.Cl (WERNER) wird das Sulfat in Chlorid umgesetzt, welches anfänglich natürlich auch als violettes Salz anwesend ist. Wird dasselbe nun durch überschüssige H.Cl gefällt, so bekommt man es sofort rein.

Alle Methoden begründen sich daher schliesslich darauf, daß man eine Lösung bereitet, die soviel wie möglich violettes Chlorid enthält und dasselbe rascher fällt als es sich umwandeln kann, deshalb bei niedriger Temperatur arbeitet, wozu 0° genügt.

Zusammenfassung.

Diese Arbeit umfaßt eine Untersuchung über die Umwandlungsgeschwindigkeit und die erreichten Gleichgewichte in Lösungen von grünem und violettem Chromchlorid, bei 25 und bei 84°, sowie im Schmelzfluß.

Die Schmelz- und die Lösungserscheinungen bei 25° in Abhängigkeit von der in der Flüssigkeit stattfindenden Umwandlung werden studiert und daraus abgeleitet, daß das grüne Chlorid von seiner Schmelztemperatur bis zu 0° die stabile feste Phase ist.

Die Bereitungsweisen des violetten Chlorids finden ihre Erklärung in der geringen Geschwindigkeit der Umwandlungen in den Lösungen bei 0° .

Amsterdam, Anorg.-chem, Laboratorium, 14. August 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Juli 1906.

Kaliumbleichchloride.

Von

RICHARD LORENZ und W. RUCKSTUHL.

Mit 2 Figuren im Text.

Gelegentlich der Fortsetzung der Untersuchungen von Überführungszahlen in Gemischen von geschmolzenen Salzen, welche der eine von uns in Gemeinschaft mit G. FAUSTI¹ begonnen hat, ergab sich die Notwendigkeit, die Verbindungen festzustellen, welche Bleichlorid mit Kaliumchlorid, beide in wasserfreiem Zustande und bei höherer Temperatur miteinander eingehen. Zu diesem Zwecke wurde die Methode der thermischen Analyse verwendet und das Schmelzdiagramm aufgestellt. In bezug auf die angewendeten Apparate ist lediglich einiges in Rücksicht auf das Schmelzgefäß hervorzuheben. Als Schmelzgefäße dienten nach oben verjüngte Röhren aus schwer schmelzbarem Glase von beistehender Form (siehe Fig. 1). Diese Form wurde nach vielen Versuchen ausgewählt, weil in derselben die Abkühlungskurven mit der größten Schärfe erhalten wurden. Es hatte sich gezeigt, daß hierzu ein vollständiger Verschluss des Gefäßes nach oben hin erforderlich war. Die gut zentrierte Stellung des Thermoelementes ist auch von Vorteil. Das Schmelzrohr wurde jeweils mit einer zweifachen Schicht von Asbestpapier umhüllt und in einen elektrisch heizbaren Ofen eingesetzt. Thermoelement, Zeigergalvanometer usw. waren einer sorgfältigen Vorprüfung und Eichung unterworfen worden. Die Ablesungen bei Aufnahme der Abkühlungskurven erfolgten alle 5 Sekunden, die Abkühlungsgeschwindigkeit betrug ca. $0.2-0.3^{\circ}$ pro Sekunde.



Fig. 1.

¹ Zeitschr. f. Elektrochem. 10 (1904), 630.

Das Zustandsdiagramm.

Die Tabellen 1 und 2 enthalten die Resultate der Abkühlungskurven. Man findet dort die beiden Mengen in Gewichts- und Molekularprozenten.

Tabelle 1.

Gewichtsprocente		Molekularprocente		Beginn der primären Ausscheidung einer Kristallart		Bezeichnung der Kristallart
PbCl ₂	KCl	PbCl ₂	KCl	Temp. in °	Zeit in Sek.	
100.00	0.00	100.00	0.00	493	385	PbCl ₂
98.00	2.00	92.93	7.07	469		
96.00	4.00	86.57	13.43	442		
95.00	5.00	83.61	16.39	430		
93.71	6.29	80.00	20.00	—		
91.78	8.22	75.00	25.00	416		Mischkristalle
90.00	10.00	70.73	29.27	427		
88.16	11.84	66.67	33.33	430	410	
87.00	13.00	64.25	35.75	428		
85.00	15.00	60.34	39.66	420		
83.00	17.00	56.73	43.27	412		
80.00	20.00	51.79	48.21	405		
78.83	21.17	50.00	50.00	—		
78.00	22.00	48.77	51.23	405		
75.00	25.00	44.62	55.38	421		PbCl ₂ .2KCl
71.28	28.72	40.00	60.00	440		
70.00	30.00	38.52	61.48	452		PbCl ₂ .4KCl
67.50	32.50	35.80	64.28	467		
65.06	34.94	33.33	66.67	479		
60.00	40.00	28.71	71.29	558		KCl
55.38	44.62	25.00	75.00	570		
50.00	50.00	21.17	78.83	604		
42.69	57.31	16.67	83.33	638		
40.00	60.00	15.18	84.82	651		
30.00	70.00	10.32	89.68	686		
20.00	80.00	6.29	93.71	725		
10.00	90.00	2.89	97.11	747		
0.00	100.00	0.00	100.00	771	220	

Tabelle 1 enthält die Temperaturen derjenigen Punkte, bei denen die primäre Ausscheidung einer Kristallart beginnt und Tabelle 2 die Temperaturen der eutektischen Ausscheidung zweier

Tabelle 2.

Gewichtsprozent		Molekularprozent		Eutektische Kristallisation		Bezeichnung der Eutektikums
PbCl ₂	KCl	PbCl ₂	KCl	Temp. in °	Zeit in Sk.	
98.00	2.00	92.93	7.07	410	62	Misch- kristalle + PbCl ₂
96.00	4.00	86.57	13.43	410	166	
95.00	5.00	83.61	16.39	411	236	
93.71	6.29	80.00	20.00	411	456	
91.78	8.22	75.00	25.00	411	258	
90.00	10.00	70.73	29.27	411	79	
87.00	13.00	64.25	35.75	406	38	Mischkrist. + PbCl ₂ ·2 KCl
85.00	15.00	60.34	39.66	407	139	
83.00	17.00	56.73	43.27	405	250	
80.00	20.00	51.79	48.21	405	451	
78.83	21.17	50.00	50.00	405	550	
78.00	22.00	48.77	51.23	405	497	
75.00	25.00	44.62	55.38	402	373	
71.28	28.72	40.00	60.00	403	212	
70.00	30.00	38.52	61.48	403	159	
67.50	32.50	35.80	64.20	405	62	
71.28	28.72	40.00	60.00	440	30	PbCl ₂ ·4 KCl + PbCl ₂ ·2 KCl
70.00	30.00	38.52	61.48	440	48	
67.50	32.50	35.80	64.20	440	95	
65.06	34.94	33.33	66.67	440	143	
60.00	40.00	28.71	71.29	439	84	
55.38	44.62	25.00	75.00	440	50	PbCl ₂ ·4 KCl + KCl
65.06	34.94	33.33	66.67	479	70	
60.00	40.00	28.71	71.29	480	139	
55.38	44.62	25.00	75.00	481	185	
50.00	50.00	21.17	78.83	480	230	
42.69	57.31	16.67	83.33	481	214	
40.00	60.00	15.18	84.82	480	185	
30.00	70.00	10.32	89.68	480	134	
20.00	80.00	6.29	93.71	480	77	
10.00	90.00	2.89	97.11	475	36	

Kristallarten, daneben die Kristallisationszeit in Sekunden bezogen auf 50 g der Schmelze.

Auf Grund dieser Resultate wurde das Zustandsdiagramm entworfen (siehe Fig. 2).

Die Schmelzkurve *ABCDEFG* verbindet diejenigen Punkte, bei denen die Ausscheidung einer Kristallart beginnt (Tabelle 1). Die Horizontalen *bb' dd' Ee Ff* verbinden die Punkte eutektischer

Kristallisation. Die Zeiten, während derer sich die Temperatur konstant erhielt, sind durch Vertikale gekennzeichnet, deren Längen denselben proportional sind und sich auf 50 g der Schmelzen beziehen (Tabelle 2).

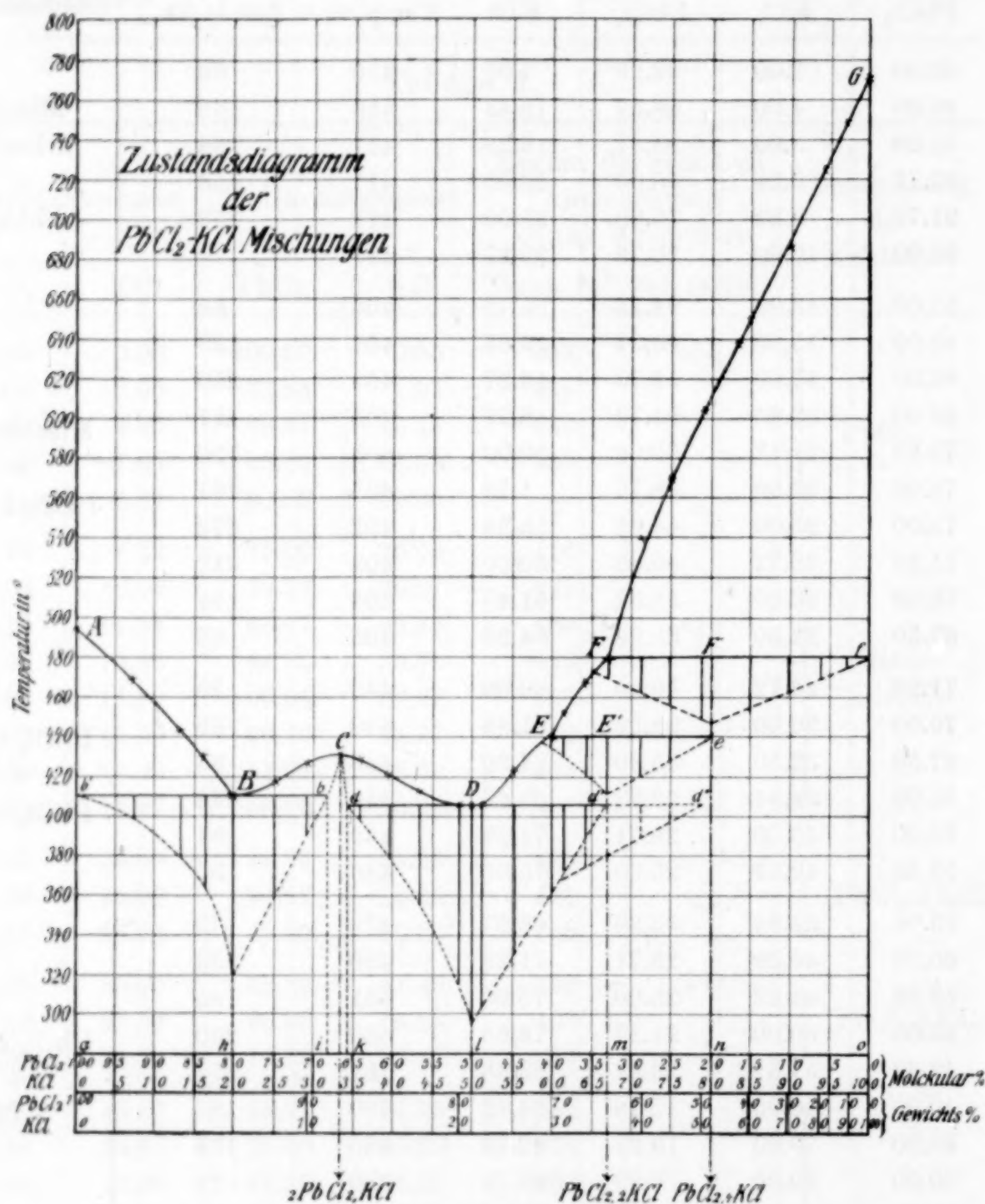


Fig. 2.

Auf den Ästen *AB* und *GF* der Schmelzkurve scheidet sich primär reines Bleichlorid resp. reines Kaliumchlorid aus, während auf den Ästen *BC*, *CD*, *DE* und *EF* neue Kristallarten mit der Schmelze im Gleichgewicht sind. Das Maximum der ersten eutektischen Kristallisation liegt bei 20 Molproz. KCl. Die Zeiten der eutektischen Kristallisation nehmen gegen *A* und *C* hin ab. In der Nähe von *A* und *C* verschwindet auf den Abkühlungskurven der Halte-

punkt der eutektischen Kristallation, so daß dieselbe bei *A* (reines Bleichlorid) ausläuft, während sie umgekehrt etwas vor *C* bereits das andere Ende erreicht (siehe hierüber weiter unten).

Die Verbindung $2\text{PbCl}_2 \cdot \text{KCl}$.

Bei 50 Molproz. KCl findet sich auf der Schmelzkurve ein zweiter eutektischer Punkt *D*. Zwischen *B* und *D* liegt ein Schmelzpunktmaximum *C*. Damit ist die Existenz einer Verbindung an dieser Stelle angedeutet. Die Ermittlung des Maximums der Schmelzkurve an dieser Stelle ist dadurch etwas erschwert, daß dasselbe flach ist. Es liegt jedoch innerhalb der bestimmbaren Grenzen von 31.6—34.5 Molproz. KCl. Wie das Diagramm zeigt, wird die Zeitdauer auf den eutektischen Horizontalen von *B* und *D* schon in den Punkten *b* und *d* gleich Null. Diese Punkte entsprechen 31.7 und 34.1 Molproz. KCl. Diese Erscheinung findet, wie weiter unten gezeigt wird, in der Bildung von Mischkristallen ihre Erklärung. Falls das Maximum der Schmelzkurve dem Schmelzpunkt einer reinen Verbindung entspricht, muß die Abkühlungskurve nur einen einzigen Haltepunkt aufweisen. In der Tat zeigt die Abkühlungskurve einer Mischung, deren Gehalt 33.33 Molproz. KCl entspricht bei 430° einen einzigen ausgeprägten Haltepunkt von 410 Sekunden Dauer. Aus dem weiteren Verlauf dieser Abkühlungskurve geht hervor, daß eine Ausscheidung bei der Temperatur der eutektischen Horizontalen von *B* und *D* nicht mehr stattfindet, die ganze Schmelze verhält sich also wie ein reiner Stoff.

Die Abkühlungskurven, welche zwischen den Punkten *b* und *d* liegen, zeigen (ausgenommen die soeben erwähnte bei *C*) ein Temperaturintervall verringerter Abkühlungsgeschwindigkeit, jedoch ohne Haltepunkt, ein Verhalten, welches auf die Bildung von Mischkristallen hinweist. Die erstarrten Schmelzen in diesem Abschnitte der Schmelzkurve zeigen überdies eine vollkommene homogene Struktur, während man sowohl links von *b* (gegen PbCl_2) als auch rechts von *d* (gegen KCl) das Auftreten einer neuen Kristallart erkennen kann.

Für die Ermittlung der Zusammensetzung der Verbindung bei *C* liegen also vor: die Grenzwerte von 31.6—34.5 Molproz. KCl, aus der Interpolation des Maximums, und 31.7—34.1 Molproz. KCl aus den extrapolierten Punkten *b* und *d* der eutektischen Horizontalen von *B* und *D*. Aus diesen Bestimmungen erhält man als Mittelwerte 33.05 Molproz. und 32.9 Molproz. KCl, während die Formel $2\text{PbCl}_2 \cdot \text{KCl}$ 33.33 Molproz. erfordert.

Die Ausscheidung der Kristallart $2\text{PbCl}_2\cdot\text{KCl}$ ist auf den Abkühlungskurven an einer Unterkühlungserscheinung zu erkennen, welche hierbei regelmässig eintritt. In einigen Fällen war die Temperatur hierbei schon vor der Unterkühlung konstant geworden, dann folgte die Unterkühlungserscheinung, deren Ende durch die gleiche konstante Temperatur angedeutet war. Es scheint hiernach zuerst eine andere Kristallart entstehen zu können, als die sonst abgeschiedene, dieselbe wurde jedoch nicht näher untersucht.

Endlich sei noch bemerkt, dass bei Schmelzen von einer Konzentration zwischen C und b bei schneller Abkühlung gelegentlich die Struktur des erhaltenen Produktes von derjenigen verschieden war, welche bei langsamer Abkühlung erhalten wurde. Es entspricht dies Verhältnissen, welche von TAMMANN¹ näher beschrieben worden sind. Die abnormen Verhältnisse treten ein, wenn die Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht zwischen den Mischkristallen und der Schmelze einstellt, klein ist im Verhältnisse zur Abkühlungsgeschwindigkeit. Die Konzentration des an PbCl_2 gesättigten Mischkristalles (b) ist 31.7 Molproz. KCl . Diejenige bei dem Punkte d 34.1 Molproz. KCl .

Die Verbindung $\text{PbCl}_2\cdot 4\text{KCl}$.

Von D an beginnt die Schmelzkurve bis G , dem Schmelzpunkte des reinen Kaliumchlorids, zu steigen. Bei E und F befinden sich zwei Knickpunkte, an die sich die eutektischen Horizontalen Ee und Ff anschliessen. Diese deuten auf zwei Verbindungen und zwar liegen hier zwei jener Fälle vor, dass dieselben sich beim Schmelzen spalten. TAMMANN² hat gezeigt, wie in solchen Fällen die Zusammensetzung der Verbindung bestimmt werden kann. Im vorliegenden Falle scheiden sich beim Abkühlen auf dem Aste FG im Zustandsfelde FGf des Diagrammes primär Kristalle von KCl aus. Ist dann die Temperatur bis auf die Horizontale Ff gesunken, so beginnt die Existenzfähigkeit der Verbindung von der Zusammensetzung des Punktes F' . Die Folge davon ist, dass sich die bereits ausgeschiedenen Kristalle von KCl mit der restierenden Schmelze in diese Verbindung umwandeln. Die Wärmemenge welche hierbei frei wird, erreicht bei der Konzentration der Verbindung F' ein Maximum. Die Schmelze erstarrt an diesem Punkte trotz anfänglicher Aus-

¹ *Z. anorg. Chem.* **47** (1905), 289.

² *Z. anorg. Chem.* **37** (1903), 308.

scheidung von KCl zu einem Konglomerat, das nur aus Kristallen der Verbindung F' besteht.

Auf den Abkühlungskurven der Schmelzen mit mehr als 67% KCl ließen sich Knicke auf den Abkühlungskurven, welche der primären KCl-Abscheidung entsprechen, nicht oder nur sehr undeutlich wahrnehmen. Bei den Konzentrationen F bis F' verschwanden diese sogar völlig. Der Beginn der Kristallisation der Schmelze durch Abscheidung von Kaliumchlorid mußte daher auf andere Weise untersucht und nachgewiesen werden. Zu diesem Behufe wurden die Schmelzen in einem Apparate abkühlen gelassen, der es gestattete, sie im durchfallenden Lichte zu beobachten. Der Moment, wo die Schmelze beim Abkühlen durch Abscheidung von KCl zuerst trüb und dann undurchsichtig wurde, konnte deutlich wahrgenommen werden und mit einer Übereinstimmung von $\pm 5^\circ$ genau festgestellt werden.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung der Verbindung bei F' sind folgende Anhaltspunkte vorhanden: Die Zeitdauer der Kristallisation auf der Horizontalen Ff erreicht zufolge graphischer Interpolation ihren größten Wert für eine Schmelze von 80.3 Molproz. KCl. Der Endpunkt der eutektischen Horizontalen Ee ergibt sich durch Extrapolation bei 79.1 Molproz. KCl. Hieraus ergibt sich als Mittelwert 79.7 Molproz. KCl, während die Formel $PbCl_2 \cdot 4KCl$ 80 Molproz. fordert. Aus der Abkühlungskurve einer Schmelze die 80 Molproz. KCl enthält, ergab sich, daß bei der eutektischen Horizontalen Ee keine Abscheidung mehr stattfindet.

Die Verbindung $PbCl_2 \cdot 4KCl$ ist dadurch charakterisiert, daß sie oberhalb 480° in Kristalle von KCl und eine Schmelze, deren Zusammensetzung dem Punkte F entspricht, zerfällt.

Die Verbindung $PbCl_2 \cdot 2KCl$.

Auf dem Aste EF der Schmelzkurve zeigen sich analoge Erscheinungen wie auf dem Aste FG . Es scheiden sich hier bei Temperaturen, die durch jene Kurve gekennzeichnet sind, primär Kristalle von $PbCl_2 \cdot 4KCl$ ab, die sich mit der Schmelze bei der Temperatur von Ee in eine neue Verbindung umwandeln. Diese scheidet sich ihrerseits auf ED primär aus. Für die Zusammensetzung dieser Verbindung liegen folgende Anzeichen vor: Die Zeitdauer der Kristallisation auf der Horizontalen Ee erreicht mit 143 Sekunden ihren größten Wert für eine Schmelze von 66.67 Molproz. KCl. Der Endpunkt der Horizontalen dd' ergibt sich durch Extrapolation zu

66.00 Molproz. KCl. Das Mittel aus diesen beiden Zahlen ist 66.3 Molproz. KCl, während die Formel $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$ 66.67 Molproz. fordert. Die Verbindung $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$ ist dadurch charakterisiert, daß sie beim Erhitzen oberhalb 440° zerfällt in Kristalle von $\text{PbCl}_2 \cdot 4\text{KCl}$ und eine Schmelze, deren Zusammensetzung dem Punkte *E* entspricht.

Bei der Bestimmung der beiden Verbindungen *F'* und *E'* zeigte es sich, daß die Verbindung $\text{PbCl}_2 \cdot 4\text{KCl}$ bei ihrer sekundären Bildung aus der restierenden Schmelze und den Kristallen von KCl die letzteren umhüllt. Das gleiche zeigte sich auch bei der Verbindung $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$ die bei ihrer Bildung die primär ausgeschiedenen Kristalle von $\text{PbCl}_2 \cdot 4\text{KCl}$ umhüllt. Durch diese Umhüllungen wird nach TAMMANN¹ die Konzentration der restierenden Schmelze geändert. Die Folge davon ist, daß auf der Horizontalen *dd'* auch noch bei größeren Konzentrationen an KCl als der Verbindung $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$ entspricht auf den Abkühlungskurven bei der Temperatur der Horizontalen *dd'* Haltepunkte auftraten. Dieselben sind im Diagramm durch die punktierten Linien *d'* bis *d''* eingezeichnet. Wie aus dem Diagramm ferner ersichtlich, traten derartige weitere Haltepunkte nur dort, nicht aber auch etwa auf der Verlängerung von *Ee* auf. Dies kommt daher, daß die Umhüllung von KCl durch $\text{PbCl}_2 \cdot 4\text{KCl}$ geringer ist als diejenige von $\text{PbCl}_2 \cdot 4\text{KCl}$ durch $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$. Die Umhüllung des ersten Falles gibt sich nicht durch einen abnormen Haltepunkt auf *Ee* kund, sondern ist nur in der Struktur der erstarrten Schmelzen bemerkbar. Die abnormen Haltepunkte, welche auf der Fortsetzung von *Dd'* bei *d'd''* auftreten, lassen sich zum Verschwinden bringen, wenn man die Umhüllungen entfernt. Es wurde anfänglich versucht, dies dadurch zu erreichen, daß die Schmelzen durch längeres Erhitzen auf eine Temperatur oberhalb *Ee*, d. h. über 445° gealtert wurden, jedoch ohne nennenswerten Erfolg. Die Schmelzen wurden dann im erstarrten Zustande fein gepulvert, das Pulver wurde in das Schmelzrohr fest eingestampft und nun über Nacht andauernd auf 445° erhitzt und dann abkühlen gelassen. Auf diese Weise war es möglich, sowohl bei der Verbindung $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$ als auch bei den Schmelzen mit mehr KCl die Haltepunkte bei *d'd''* zum Verschwinden zu bringen. Ebenso war es nötig, zur Ermittlung der Kristallisationszeiten auf *Ff* die Schmelzen im gepulverten Zustande anhaltend auf 480° zu erhitzen.

¹ Z. anorg. Chem. 45 (1905), 24.

Die Zustandsfelder.

Eine Übersicht der Zustandsfelder gibt die folgende Tabelle:

Zustandsfelder.

I. Gebiet des Flüssigen: nach unten begrenzt durch die Schmelzkurve <i>A B C D E F G</i> .	
II. Gebiete mit einer Kristallart:	
<i>C d k i b</i>	ungesättigte Mischkristalle
III. Gebiete mit einer Kristallart + Schmelze:	
<i>A B b'</i>	PbCl_2
<i>B C b</i>	} ungesättigte Mischkristalle
<i>C D d</i>	
<i>D E E' d'</i>	$\text{PbCl}_2 \cdot 2 \text{KCl}$
<i>E F F' e E'</i>	$\text{PbCl}_2 \cdot 4 \text{KCl}$
<i>F G f F'</i>	KCl
IV. Gebiete mit zwei Kristallarten:	
<i>b' B h g</i>	$\text{PbCl}_2 + \text{Eutekt. (gesättigte Mischkristalle } b + \text{PbCl}_2)$
<i>B b i h</i>	gesätt. Mischkr. <i>b</i> + Eutekt. (gesättigte Mischkr. <i>b</i> + PbCl_2)
<i>d D l k</i>	gesätt. Mischkr. <i>d</i> + Eutekt. (gesätt. Mischkr. <i>d</i> + $\text{PbCl}_2 \cdot 2 \text{KCl}$)
<i>D d' m l</i>	$\text{PbCl}_2 \cdot 2 \text{KCl} + \text{Eutekt. (gesätt. Mischkr. } d + \text{PbCl}_2 \cdot 2 \text{KCl)}$
<i>E' e n m d'</i>	$\text{PbCl}_2 \cdot 2 \text{KCl} + \text{PbCl}_2 \cdot 4 \text{KCl}$
<i>F' f o n</i>	$\text{PbCl}_2 \cdot 4 \text{KCl} + \text{KCl}$

Kristallographische Untersuchung.

Das reine erstarrte Bleichlorid bildet glänzende, nach innen körnige Massen, die an der Außenseite eine deutlich strahlige Struktur zeigen.

Zwischen *A* und *B* zeigen die Schmelzen nahe an *A* eine geschuppte und nahe an *B* eine glänzende Oberfläche, auf welcher Strahlenbündel auftreten. Die Schmelzen sind nicht homogen, sondern zeigen eingebettet in eine glänzende graue Masse (Eutektikum) weißblättrige Kristalle von Bleichlorid.

Das Eutektikum *B* zeigt auf der Oberfläche eine eigentümliche polyedrische mosaikartige Felderteilung. Die einzelnen Felder sind strahlig. Die graue glänzende Masse ist nicht immer vollkommen homogen, sondern es zeigen sich im Innern noch geringe Mengen einer weißen Kristallart $\text{PbCl}_2 \cdot 2 \text{KCl}$ (vgl. S. 76).

Zwischen *B* und *C* finden sich nahe an *C* sehr schön ausgebildete spiegelglatte Oberflächen mit Fiederstreifung (Zwillingsbildung). Die Masse ist homogen, da sich nahe an *C* Konglomerate von Mischkristallen ohne Eutektikum bilden.

Die reine Verbindung $2\text{PbCl}_2 \cdot \text{KCl}$ erstarrt zu einer beinahe durchsichtigen, glasigen scheinbar amorphen Masse. An der Oberfläche derselben zeigt sich eine deutliche kristallinische Struktur.

Von *C* bis *F'* hin zeigen die Schmelzen eine durchaus strahlige Struktur (herrührend von der Verbindung $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$). Die Oberfläche erhält dadurch einen seidenartigen Glanz, der besonders bei den Schmelzen nahe an *E'* sehr ausgeprägt ist. In der glänzenden strahligen Masse zeigen sich gegen *E'* hin wachsende Mengen von Kristallen der Verbindung $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$.

Die Verbindung $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$, erhalten durch wiederholtes Pulverisieren und sehr langsames Abkühlen der Schmelze, bildet eine Masse von dichtgedrängten zum Teil 1 cm langen wohlausgebildeten Kristallen. Dieselben zeigen ausnahmslos eine Tendenz zu gedrehten Formen von prismatischem Charakter. Sie gehören offenbar dem rhombischen System an und bestehen aus Kombinationen vom seitlichen Pinakoid mit diversen Prismen. Im polarisierten Lichte zeigen sie immerwährende gerade Auslöschung. Die Ähnlichkeit mit dem rhombischen Cerussit (PbCO_3) ist auffallend. Eine Analyse der Kristalle ergab 49.27 und 49.20 % Pb. Die Formel erfordert 48.46 %. Die Differenz rührt wohl daher, daß es äußerst schwierig ist, die Kristalle ganz frei von Eutektikum darzustellen.

Zwischen *E'* und *F'* verschwindet der Seidenglanz auf der Oberfläche, sowie die strahlige graue Struktur des Eutektikums.

Die Verbindung $\text{PbCl}_2 \cdot 4\text{KCl}$ erhält man bei langsamem Abkühlen einer Schmelze von der Zusammensetzung *F'* als eine rötlich weiße Masse mit körnigem etwa zuckerähnlichem Habitus.

Zwischen *F'* und *G* nehmen die Schmelzen mit wachsenden KCl-Gehalt eine glasige, mehr oder weniger durchscheinende Form an, die beim reinen KCl am deutlichsten zutage tritt.

Reines KCl erstarrt bei rascher Abkühlung zu einer glasähnlichen kristallinischen Masse.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herrn Professor TAMMANN in Göttingen, der uns bei der Aufstellung des Diagramms, und Herrn Professor GRUBENMANN in Zürich, der uns in dem kristallographischen Teile dieser Arbeit unterstützt hat, unseren besten Dank abzustatten.

Zürich, Laboratorium f. physik. Chemie u. Elektrochemie, August 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. September 1906.

Zur Oxydtheorie der Knallgaskette.

Von

RICHARD LORENZ und HANS HAUSER.¹

In Gemeinschaft mit V. CZEPINSKI¹ beobachtete der eine von uns im Sommer 1900 die Tatsache, daß die E.M.K. der Knallgaskette im Laufe der Zeit ansteigen kann. Es wurde bei diesen Versuchen ein Maximum von 1.12 Volt erreicht. BOSE² und WILSMORE,³ welche diese Tatsache ebenfalls beobachteten, erreichten 1.14 Volt bzw. 1.17 Volt. Früher hatte man den Wert der Knallgaskette zu 1.08 Volt angenommen und diesen als die Änderung der freien Energie der Wasserbildung aus Wasserstoff und Sauerstoff bei Zimmertemperatur angesehen. Aus diesen Unstimmigkeiten ergaben sich für die Theorie der Knallgaskette wichtige Fragen. Erstens: welches ist nun der Wert der freien Energie der Knallgasbildung bei Zimmertemperatur? und zweitens: was ist die Ursache der Verschiedenheit der elektromotorischen Kräfte von Knallgasketten? Die erstere Frage ist inzwischen beantwortet. Nach den übereinstimmenden Untersuchungen von HABER und NERNST über die Dissoziation des Wasserdampfes berechnet sich die der freien Energie entsprechende E.M.K. der Knallgaskette bei Zimmertemperatur zu 1.23 Volt. Nicht mit der gleichen Schärfe ist jedoch die zweite Frage beantwortet, vielmehr ist es noch unklar, weshalb Knallgasketten üblicher Konstruktion diesen Wert auch nach längerer Zeit der Betätigung, während welcher ihre E.M.K. vielfach ansteigt, nicht erreichen, und weshalb überhaupt verschiedene Werte der E.M.K. von Knallgasketten gefunden werden. BRISLEE, HABER, BOSE, NERNST, LUTHER u. a., welche sich diese letztere Frage ebenfalls vorlegten, untersuchten im Anschluß an eine Beobachtung

¹ Nach der gleichnamigen Dissertation von H. HAUSER, (Zürich 1906) für die Z. anorg. Chem. bearbeitet von R. LORENZ.

² Z. anorg. Chem. 30 (1902), 1.

³ Zeitschr. phys. Chem. 34 (1900), 730; 38 (1901), 1.

⁴ Zeitschr. phys. Chem. 35 (1900), 291.

WILSMORES, wonach sich bei längerer Betätigung einer Sauerstoffelektrode in geringen Mengen ein Jodkalium bläuender Stoff bildet, die Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd, Überschwefelsäure und Ozon auf das Potential der Sauerstoffelektrode. Es lag diesen Untersuchungen die Idee zugrunde, daß die Bildung dieser Stoffe die Erklärung der Veränderlichkeit der E.M.K. der Knallgaskette abgeben könnte. In der Tat zeigte es sich, daß diese Stoffe einen mitbestimmenden Einfluß auf die E.M.K. der Knallgaskette ausüben, allein derselbe ist nicht genügend, um alle Erscheinungen, die man bei anhaltender Beobachtung von Knallgasketten findet, zu erklären. Insbesondere in bezug auf das Ansteigen der E.M.K. solcher Ketten mit der Zeit und das Erreichen eines Maximalwertes, der dann konstant eingehalten wird, auch wenn er noch keineswegs der freien Energie der Knallgasbildung entspricht, reicht diese Erklärung nicht aus.

Es müssen also offenbar in den Knallgasketten noch andere Störungsvorgänge stattfinden, als welche besonders die folgenden in Betracht zu ziehen sind:

1. Das Gas dringt sehr langsam in die Elektrode ein und es braucht daher Zeit, bis eine vollständige Sättigung der Elektrode erreicht ist.
2. Sauerstoff überzieht die Elektrode in Gestalt einer chemischen Verbindung mit einer Oxydhaut.

Für die Möglichkeit der Bildung von Platinhydroxydul, speziell an Platinelektroden sprechen schon die bekannten Untersuchungen von MOND, RAMSAY und SHIELDS über die Okklusion von Sauerstoff in Platinschwarz. Auch von SCHÖNBEIN wurden schon auf Oxyden beruhende Zwischenreaktionen bei der Gaskette angenommen und ebenso vertrat DE LA RIVE diese Ansicht speziell für Platin. LUTHER hält die intermediäre Bildung von Platinoxyd für wahrscheinlich. Daß sich Platinmoor schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unter Bildung von Platinoxydul bzw. Oxydulhydrat oxydiert, ist durch die Arbeiten von ENGLER und WÖHLER nachgewiesen.

Die Ansicht, daß sich in der Knallgaskette Oxyde bilden, welche für die Ausbildung der E.M.K. derselben bestimmend sind, wird im folgenden als „Oxydtheorie der Knallgaskette“ bezeichnet, und es wird über Versuche berichtet, welche wir angestellt haben, um diese Oxydtheorie der Knallgaskette zu prüfen. Wir untersuchten die Eigenschaften von verschiedenen edlen und

unedlen Metallen als Sauerstoffelektrode, sowohl in saurer, alkalischer, wie neutraler Lösung. Die Sauerstoffelektroden wurden jeweils gegen entsprechende Wasserstoffelektroden in Säure, Alkali oder einem neutralen Elektrolyten gemessen, deren Konstanz durch Vergleich mit Normalkalomelektroden kontrolliert wurden.

Die Metalle wurden entweder als Bleche (Pb, Cu, Ni, Zn, Cd, Ag, Au, Pt, Pd), als Drahtnetze (Ag, Cu), als Draht (Fe) oder als Metallstücke (Cr, Sb) angewendet. Ferner wurden Kohlenelektroden aus Bogenlichtkohle und solche aus gesägtem Retortengraphit in saurem Elektrolyten gemessen. Peinlichste Sorgfalt wurde auf die Reindarstellung aller in Betracht kommenden Substanzen, wie Sauerstoff, Natronlauge, Wasser usw. verwandt. In bezug auf den Elektrolyten verteilen sich die Metalle wie folgt:

in 0.2 $[H_2SO_4]$: Pt, C_{Bg}, C_{Gr}, Pb, Au, Pd.

in 0.1 $[NaOH]$: Pt, Ag, Ni, Cu, Fe, Cd.

in 0.2 $[Na_2SO_4]$: Fe, Pb, Ni, Cu_{Dr}, Ag, Cu_{Bl}, Cr, Sb, Zn.

Die erhaltenen Zahlenwerte für diese Ketten sind in den am Schlusse dieser Arbeit befindlichen Tabellen zusammengefaßt.

Nicht ohne einige Verwunderung überblickt man zunächst die Zahlenreihen der mitgeteilten Tabellen. (Siehe Tabellen: 1, 2, 3, 4, 5, 6.) Man sieht in denselben zahlreiche Ketten angeführt, jede dadurch charakterisiert, daß in ihr der Vorgang der Bildung von Wasser aus gasförmigem Wasserstoff und Sauerstoff elektromotorisch wirksam ist. Aber während man erwartet, diesen Vorgang jedesmal mit derselben E.M.K. wirksam zu sehen, erweisen sich die verschiedenen Ketten verschieden und es scheint, als wären die wiedergegebenen Zahlenreihen mit unserer Gewohnheit, die E.M.K. einer Kette als die Änderung der freien Energie des stromliefernden Prozesses zu betrachten, unvereinbar. Außerdem zeigen die meisten dieser Ketten Veränderungen in der Zeit, aber alle stellen sich nach und nach auf einen dem betreffenden System eigentümlichen Endwert ein.

Am wenigsten charakteristisch sind die äußeren Merkmale bei den Ketten mit Schwefelsäure. (Siehe Tabellen: 1, 2.) Hier zeigt von den beiden Kohlelektroden die porösere Retortenkohle konstant eine höhere E.M.K. als die kompakte Bogenlichtkohle. Die E.M.K. der Gold- sowie der Palladiumelektroden steigt langsam an bei gewöhnlicher Temperatur; bei 30° sinken die Werte unter den Anfangswert. Das Verhalten der Bleielektroden weicht gegenüber den anderen Elektroden wesentlich ab. An der Bleielektrode Nr. 4 liefs

sich zuerst ein Strom in der Richtung vom Blei zum Wasserstoff feststellen, der Sauerstoff wird dann von der Elektrode langsam sichtbar absorbiert, während sich gleichzeitig auf dem Bleiblech ein weißer Belag zeigt. Bei der Elektrode Nr. 5 wiesen erst die letzten Beobachtungen bei 30° einen Strom von Blei zum Wasserstoff auf.

Sehr viel charakteristischer liegen die Verhältnisse bei den Ketten mit alkalischem Elektrolyten. (Siehe Tabellen: 3, 4.) Hier treten die Erscheinungen der Oxydation der Elektroden teilweise direkt sichtbar auf. Die Silberelektrode hatte sich grau gefärbt, was auf eine deutliche Veränderung durch den Sauerstoff schliessen liefs. Die Nickel und Eisenelektroden waren blank geblieben, aber die Kupfer- und Kadmiumelektroden hatten sich deutlich mit einer Schicht von Oxyd überzogen. Die Farbe des Überzuges auf der Kadmiumelektrode wurde bei 30° heller, wobei gleichzeitig ein Sinken der E.M.K. stattfand. Etwas gesunken sind bei 30° auch die Potentiale der Pt-, Ni- und Fe-Elektroden, während sich die Cu-Elektrode nahezu auf gleicher Höhe hielt.

Auch bei den neutralen Ketten (siehe Tabellen: 5, 6) liefert der Augenschein Beweise, daß viele Elektroden primär durch den dasselbst vorhandenen Sauerstoff oxydiert werden. So zeigte sich an der Eisenelektrode bald nach dem Füllen schon eine Bildung von Ferrohydroxyd, das man alsdann zum größten Teil in Ferrihydroxyd übergehen sah. Ebenso entstand an der Bleielektrode ein Belag von Bleihydroxyd, während an den Elektroden aus Nickel, Kupfer, Silber, Chrom keine Veränderung von Auge bemerkbar war. Die Zinkelektrode schied Zinkhydroxyd ab, das sich am Boden der Zelle ansammelte und lieferte einen vom Metall zum Wasserstoff fließenden Strom. Das Zinkhydroxyd scheint nicht imstande zu sein, die Stromrichtung in diesem Element vom Wasserstoff zum Zink leiten zu können. Bei 30° wiesen nur die beiden Kupferelektroden und die Eisenelektrode ein erhebliches Geringerwerden der E.M.K. auf, die Werte der anderen Elektroden änderten sich wenig, auch sind die Schwankungen bei den einzelnen neutralen Ketten geringer als bei den sauren und alkalischen.

Nach diesen Versuchen ist es in höchstem Mafse wahrscheinlich, daß die Ausbildung der E.M.K. an einer Sauerstoffelektrode durch die Bildung eines Oxyds bedingt ist.

Die E.M.K., auf die sich die betreffende Sauerstoffelektrode nach längerer Zeit einstellt, muß nach dieser Ansicht derjenigen

gleich sein, welche das betreffende Oxyd für sich allein besitzt. In der Tat läßt sich ein solcher Nachweis für die meisten der hier behandelten Ketten führen, so daß die Oxydtheorie der Knallgaskette sehr an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Zunächst sprachen schon einige Versuche für diese Auffassung, welche noch an den sauren Ketten selbst vorgenommen worden waren. (Siehe Tabelle 7.) Um zu versuchen, ob sich bei den sauren Elektroden irgend etwas elektromotorisch Wirksames im Laufe der langen Zeit, während welcher sie beobachtet worden waren, fixiert hatte, wurde der Sauerstoff aus diesen Zellen entfernt. Hierbei wurden die Zellen gleichzeitig mit neuem Elektrolyten ganz ausgefüllt, so daß ein Gasraum in denselben überhaupt nicht mehr vorhanden war. Die Zellen blieben dann zwei Tage lang sich selbst überlassen, dann wurde deren E.M.K. bestimmt. Die Zellen mit Platin, Palladium und Gold waren außerdem im Wasserbade auf 80° erhitzt worden.

Die Werte der E.M.K. an den Platin- und Palladiumelektroden sind bei diesen Operationen erheblich niedriger geworden, als die vorher bei 30° gefundenen, während die E.M.K. der Goldelektrode nach dem Erhitzen langsam anstieg. Die beiden gleich behandelten Bleielektroden Nr. 4 und 5 hatten sich schliesslich auf das gleiche Potential eingestellt.

Eine weitere interessante Beobachtung, welche ebenfalls einen Beitrag zur Oxydtheorie der Knallgaskette liefert, wurde bei der Sauerstoff-Platinelektrode mit saurem Elektrolyten gemacht. Mit der Sauerstoff-Platinelektrode wurden, wie aus den mitgeteilten Tabellen ersichtlich ist, entgegen den Beobachtungen von R. LORENZ und V. CZEPINSKI, BOSE und WILSMORE, die in der Einleitung erwähnten hohen Werte der E.M.K. (1.17 Volt) nicht erreicht, trotzdem die Ketten lange Zeit hindurch gemessen wurden. Wir vermuteten nun, daß dies entweder auf einer alten Wasserstoff-superoydpolarisation beruhen konnte, die trotz der auf die Reinigung der Elektrode verwendeten Sorgfalt sich nicht hatte entfernen lassen, oder aber, daß die alte mit Säuren mehrfach gewaschene Platinierung nicht mehr so leicht oxydierbar war, wie die frische. Um dies zu prüfen, wurde noch eine gleiche Kette gemessen, deren Platinelektroden jedoch sorgfältig frisch platinirt worden waren. (Siehe Tabelle 8.)

Es ergab sich, daß die höheren Werte der E.M.K. der Knallgaskette nunmehr an den frisch platinirten Sauerstoffelektroden erhalten wurden.

Alle diese Beobachtungen sprechen für die Oxydtheorie der Knallgaskette, mindestens in dem Sinne, daß die Bildung von Oxyden mit potential-bestimmend wirkt. In den folgenden Versuchen wird eine Prüfung der Oxydtheorie der Knallgaskette in dem Sinne ausgeführt, daß festgestellt wird, welchen Einfluß Oxyde auf die E.M.K. der Knallgaskette überhaupt ausüben können. Zu diesem Zwecke wurde die E.M.K. von Oxyden bestimmt unter Verhältnissen, welche denen obiger Ketten entsprechen. Sie wurden gegen eine Wasserstoffelektrode sowohl in saurem, alkalischem oder neutralem Elektrolyten gemessen.

Die oben gemessenen Blei-Sauerstoffketten zeigen je nach der Vorgeschichte der Elektrode und nach der Temperatur zur Zeit der Messung stark divergierende Werte, dieselben lassen sich jedoch größtenteils mit den für die Bleiverbindungen (siehe Tabelle 9) gefundenen Zahlen identifizieren. Eine entsprechende Zusammenstellung befindet sich in Tabelle 9.

Wie ferner aus Tabelle 10 und 11 ersichtlich stimmen die E.M.K. der Cd-, Cu-, Ag-, Fe- und Ni-Elektroden in Sauerstoff mit den Werten der betreffenden Oxyde sowohl in Alkali, wie in neutraler Lösung ziemlich gut überein. Für Cu, Cd und Ag liefs sich dies im voraus erwarten, weil in den Ketten eine sichtbare Bildung von Oxyd eingetreten war. Die Oxydtheorie der Knallgaskette bewährt sich aber auch bei Fe und Ni, obwohl diese Elektroden auch nach fünfmonatlicher Beobachtung anscheinend völlig blank geblieben waren.

Von ganz besonderem Interesse sind die Messungen über die Platinoxide. Dieselben wurden nach L. WÖHLER dargestellt. Die Resultate sind in den Tabellen 12 und 13 niedergelegt.

Keiner der erhaltenen Werte für die E.M.K.-Kraft der Platinoxide reicht an den experimentell bestimmten höchsten Wert der E.M.K. der Knallgaskette (1.17 Volt) heran. Hingegen genügt das Potential des wasserhaltigen Platindioxyds zur Erklärung des früher angenommenen Wertes der Knallgaskette (1.08 Volt) den man erhält, wenn (wie oben gezeigt) die Platinierung der Elektroden gealtert ist. Für die Vorgänge an der frischen Platinierung können die hier gemessenen Platinoxide jedoch nicht zur Erklärung dienen. Es wäre hierzu erforderlich, die Existenz eines noch höheren Platinoxids anzunehmen. Diese Annahme, an sich nicht unwahrscheinlich, wird jedoch weiterer experimenteller Stützen bedürfen.

Zusammenfassung der Resultate.

Beobachtungen über die Veränderung des Potentials von Sauerstoff in sauren, alkalischen und neutralen Elektrolyten unter Anwendung von Elektroden aus verschiedenen edlen und unedlen Metallen (gemessen gegen Wasserstoff) ergeben, daß in allen untersuchten Fällen ein lokal verlaufender Autoxydationsvorgang stattfindet. Ein bestimmtes Oxyd wird schliesslich als Endprodukt ausgebildet, dessen Potential während seiner Bildung auf die E.M.K. der Elektrode mitbestimmend, nach derselben alleinbestimmend wirkt. (Oxydtheorie der Knallgaskette.) Die Oxydtheorie der Knallgaskette ist vorläufig nur imstande den Wert 1.08, nicht aber die höheren Werte der Knallgaskette zu erklären.

Anhang. Tabellen.

Tabelle 1.

Saure Knallgasketten.

Elektroden in n./1 H₂SO₄ bei Zimmertemperatur.

	<i>t</i> °	H ₂ —Pt gegen Norm.-El.	Sauerstoff-El. gegen H ₂ -Elektrode							
			1 Pt	2 C _{Bg}	3 C _{Gr}	4 Pb	5 Pb			
1905			Volt							
5. Mai	18	0.322	1.074	0.689	0.705	0.079				
6. „	18	0.318	1.080	0.689	0.699	0.083				
8. „	17	0.319	1.089	0.688	0.699	0.020				
9. „	17	0.319	1.090	0.693	0.700	0.050				
10. „	17	0.319	1.083	0.696	0.706	0.041				
11. „	18	0.318	1.083	0.690	0.704	0.160	0.096			
12. „	17	0.319	1.084	0.690	0.710	0.091	0.092			
13. „	16	0.319	1.086	0.693	0.706	0.214	0.012			
15. „	17	0.319	1.081	0.690	0.706	0.199	0.037			
16. „	17	0.320	1.079	0.690	0.702	0.187	0.026			
17. „	18	0.320	1.080	0.690	0.702	0.140	0.032			
18. „	17	0.319	1.079	0.690	0.702	0.140	0.033			
19. „	17	0.319	1.077	0.691	0.701	0.113	0.042			
20. „	16	0.319	1.076	0.690	0.701	0.079	0.040			
22. „	15	0.319	1.070	0.689	0.704	0.181	0.051			
23. „	15	0.319	1.070	0.689	0.703	0.143	0.057			
24. „	15	0.320	1.074	0.691	0.705	0.107	0.060			
25. „	17	0.320	1.074	0.689	0.701	0.087	0.058			
	<i>t</i> °	H ₂ -Pt geg. Norm.-El.	1 Pt	2 C _{Bg}	3 C _{Gr}	4 Pb	5 Pb	17 Pb	19 Au	20 Pd
1905			Volt							
26. Mai	16	0.319	1.070	0.689	0.703	0.072	0.101	0.094		
27. „	17	0.318	1.072	0.690	0.703	0.052	0.095	0.153		
29. „	18	0.318	1.069	0.690	0.710	0.041	0.085	0.114		
30. „	19	0.319	1.069	0.692	0.714	0.041	0.091	0.239		
31. „	19	0.319	1.065	0.692	0.712	0.048	0.097	0.196		
2. Juni	19	0.318	1.071	0.691	0.712	0.047	0.080	0.217		
3. „	20	0.319	1.070	0.691	0.713	0.044	0.076	0.230		
5. „	20	0.318	1.078	0.693	0.713	0.047	0.079	0.245		
6. „	18	0.318	1.081	0.692	0.712	0.031	0.072	0.223	0.709	0.812
7. „	17	0.319	1.085	0.693	0.713	0.028	0.070	0.244	0.709	0.830
8. „	19	0.318	1.083	0.692	0.714	0.079	0.081	0.258	0.720	0.834
9. „	18	0.317	1.084	0.692	0.713	0.081	0.084	0.277	0.730	0.836
14. „	18	0.315	1.087	0.691	0.711	0.131	0.088	0.283	0.730	0.833
15. „	18	0.315	1.087	0.691	0.713	0.157	0.089	0.286	0.730	0.831

Mittelwerte:

t°	17.3	17.3	17.3	17.3	17.4	17.5	18.5	18.1	18.1
Volt	0.3186	1.077	0.691	0.707	0.086	0.067	0.231	0.720	0.828

In der Bleielektrode Nr. 4 war der Sauerstoff zum größten Teil absorbiert worden; die Zelle wurde deswegen am 8. Juni wieder mit Gas versehen, was ein rasches Ansteigen der E.M.K. zur Folge hatte.

Tabelle 2.

Saure Knallgasketten.

Elektroden in n./1 H_2SO_4 bei 30° .

	t°	H_2 -Pt geg. N.-El.	1 Pt	2 CBg	4 Pb	5 Pb	17 Pb	19 Au	20 Pd
1905	30	Volt							
16. Juni	30	0.315	1.071	0.702	0.057	0.081	0.273	0.723	0.825
17. "	30	0.314	1.071	0.701	0.220	0.061	0.289	0.724	0.825
19. "	30	0.310	1.070	0.697	0.214	0.039	0.277	0.715	0.826
20. "	30	0.309	1.061	0.654	0.126	0.010	0.276	0.711	0.824
21. "	30	0.309	1.061	0.647	0.140	-0.001	0.298	0.694	0.826
23. "	30	0.309	1.060	0.662	0.190	-0.277	0.283	0.655	0.818
24. "	30	0.309	1.036	0.667	0.197	-0.288	0.319	0.667	0.823
26. "	30	0.309	1.022	0.673	0.139	-0.281	0.340	0.670	0.810
27. "	30	0.309	1.013	0.675	0.192	-0.290	0.344	0.682	0.813
28. "	30	0.309	1.003	0.671	0.225	-0.290	0.350	0.687	0.825
29. "	30	0.307	1.001	0.673	0.227	-0.286	0.355	0.696	0.829
30. "	30	0.307	1.005	0.672	0.247	-0.285	0.356	0.688	0.829

Mittelwerte:

Volt	0.309	1.0395	0.675	0.181	-0.201	0.313	0.692	0.823
------	-------	--------	-------	-------	--------	-------	-------	-------

Tabelle 3.

Alkalische Knallgasketten.

Elektroden in n./1 NaOH bei Zimmertemperatur.

	t°	H_2 -Pt gegen Norm.-El.	7 Pt	8 Ag	9 Ni	10 Cu	11 Fe	12 Cd
1905		Volt						
12. Mai	17	1.099	1.317	1.167	0.964	0.770		
13. "	16	1.079	1.164	1.149	0.952	0.748		
15. "	17	1.081	1.061	1.151	0.958	0.746		
16. "	17	1.081	1.057	1.151	0.969	0.745		
17. "	18	1.077	1.045	1.151	0.961	0.745		
18. "	17	1.077	1.044	1.150	0.957	0.746	0.877	0.438
19. "	17	1.079	1.019	1.150	0.955	0.748	0.879	0.429

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Alkalische Knallgaskette.

Elektroden in n./1 NaOH bei Zimmertemperatur.

	t°	H ₂ -Pt gegen Norm.-El.	7 Pt	8 Ag	9 Ni	10 Cu	11 Fe	12 Cd
1905			Volt					
20. Mai	16	1.078	1.018	1.152	0.953	0.745	0.887	0.437
22. "	15	1.078	0.995	1.151	0.951	0.750	0.899	0.455
23. "	15	1.078	0.995	1.150	0.946	0.750	0.900	0.451
24. "	15	1.078	0.995	1.151	0.945	0.755	0.903	0.435
25. "	17	1.076	0.991	1.148	0.943	0.751	0.900	0.415
26. "	16	1.078	0.983	1.150	0.945	0.752	0.899	0.416
27. "	17	1.077	0.985	1.150	0.947	0.752	0.900	0.416
29. "	18	1.078	0.980	1.150	0.946	0.752	0.890	0.405
30. "	19	1.080	0.981	1.150	0.943	0.754	0.890	0.392
31. "	19	1.080	0.981	1.150	0.939	0.752	0.889	0.390
2. Juni	19	1.080	0.981	1.151	0.940	0.753	0.887	0.403
3. "	19	1.081	0.985	1.150	0.942	0.752	0.893	0.399
5. "	20	1.082	0.981	1.151	0.943	0.753	0.887	0.401
6. "	20	1.081	0.983	1.150	0.936	0.753	0.887	0.399
7. "	17	1.082	0.985	1.151	0.938	0.753	0.887	0.400
8. "	19	1.084	0.985	1.154	0.935	0.757	0.889	0.417
9. "	17	1.083	0.983	1.152	0.936	0.754	0.887	0.412
14. "	18	1.081	0.984	1.152	0.943	0.757	0.874	0.411
15. "	18	1.083	0.984	1.152	0.944	0.755	0.868	0.399
16. "	20	1.083	0.985	1.151	0.946	0.753	0.850	0.400
17. "	20	1.083	0.985	1.152	0.945	0.754	0.835	0.390
19. "	20	1.080	1.028	1.151	0.941	0.752	0.839	0.399
20. "	19	1.080	1.021	1.150	0.939	0.750	0.843	0.419
21. "	20	1.079	1.003	1.151	0.940	0.750	0.853	0.406
23. "	20	1.081	0.989	1.151	0.943	0.751	0.852	0.408
24. "	19	1.080	0.993	1.147	0.940	0.752	0.851	0.413
26. "	20	1.079	0.996	1.140	0.931	0.755	0.848	0.419
27. "	20	1.080	0.991	1.138	0.929	0.751	0.842	0.418
28. "	20	1.080	0.990	1.137	0.929	0.746	0.830	0.401
29. "	20	1.082	0.991	1.136	0.929	0.743	0.838	0.385
30. "	20	1.082	0.984	1.137	0.929	0.742	0.829	0.385

Mittelwerte:

t°	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2	18.4	18.4
Volt	1.080	1.0146	1.149	0.944	0.751	0.872	0.411

Tabelle 4.
Alkalische Knallgasketten.
Elektroden in n./1 NaOH bei 30°.

	t°	H ₂ -Pt gegen Norm.-El.	7 Pt	8 Ag	9 Ni	10 Cu	11 Fe	12 Cd
		Volt						
1905								
4. Juli	30	1.087	0.996	1.111	0.933	0.743	0.830	0.344
5. "	30	1.081	0.981	1.075	0.926	0.737	0.794	0.336
6. "	30	1.083	0.981	1.058	0.919	0.738	0.791	0.356
7. "	30	1.079	0.978	1.011	0.914	0.736	0.792	0.358
8. "	30	1.082	0.978	0.983	0.910	0.738	0.791	0.342
10. "	30	1.081	0.975	0.945	0.907	0.737	0.790	0.304
11. "	30	1.081	0.979	0.932	0.905	0.738	0.783	0.302
12. "	30	1.083	0.984	0.938	0.900	0.742	0.762	0.300
13. "	30	1.081	0.983	0.937	0.897	0.740	0.759	0.299
14. "	30	1.078	0.982	0.936	0.891	0.738	0.754	0.298
15. "	30	1.080	0.984	0.936	0.889	0.740	0.761	0.271
20. "	30	1.081	0.986	0.934	0.882	0.744	0.784	0.193
Mittelwerte:								
Volt		1.081	0.982	0.983	0.906	0.739	0.783	0.308

Tabelle 5.
Neutrale Knallgasketten.
Elektroden in n./1 Na₂SO₄ bei Zimmertemperatur.

	t°	H ₂ -Pt gegen N.-E.	13 Fe	14 Pb	15 Ni	16 Cu	21 Ag	22 CuBl	23 Cr	24 Sb	25 Zn
		Volt									
1905											
24. Mai	15	0.733	0.074	0.043	0.651	0.721					
25. "	17	0.742	0.075	0.049	0.671	0.727					
26. "	16	0.753	0.073	0.058	0.676	0.737					
27. "	17	0.756	0.075	0.063	0.675	0.742					
29. "	18	0.766	0.089	0.069	0.679	0.748					
30. "	19	0.770	0.096	0.072	0.684	0.750					
31. "	19	0.776	0.109	0.076	0.681	0.754					
2. Juni	19	0.778	0.124	0.080	0.689	0.757					
3. "	19	0.784	0.135	0.088	0.685	0.762					
5. "	20	0.790	0.140	0.095	0.693	0.770					
6. "	20	0.792	0.144	0.097	0.706	0.771					
7. "	17	0.792	0.151	0.101	0.724	0.771	0.924	0.743	0.766	0.498	-0.273
8. "	19	0.794	0.145	0.104	0.731	0.770	0.913	0.743	0.771	0.505	-0.275
9. "	18	0.794	0.146	0.106	0.740	0.770	0.891	0.743	0.769	0.534	-0.312
14. "	18	0.801	0.148	0.119	0.747	0.770	0.895	0.748	0.767	0.539	-0.313
15. "	18	0.801	0.149	0.121	0.748	0.771	0.889	0.749	0.781		-0.307
16. "	20	0.803	0.156	0.125	0.747	0.770	0.889	0.749	0.786		-0.323
17. "	20	0.803	0.151	0.121	0.746	0.773	0.889	0.748	0.788		-0.318
19. "	20	0.806	0.125	0.124	0.741	0.774	0.888	0.750	0.789		-0.325
20. "	19	0.806	0.006	0.130	0.730	0.778	0.886	0.766	0.793		-0.331
21. "	20	0.808	0.078	0.126	0.732	0.779	0.889	0.780	0.794		-0.329

Tabelle 5 (Fortsetzung).
Neutrale Knallgasketten.

Elektroden in n./1 Na₂SO₄ bei Zimmertemperatur.

	t°	H ₂ -Pt gegen N.-E.	13 Fe	14 Pb	15 Ni	16 Cu	21 Ag	22 CuBl	23 Cr	24 Sb	25 Zn
1905			Volt								
23. Juni	20	0.808	0.037	0.131	0.744	0.783	0.884	0.779	0.793		-0.321
24. "	19	0.809	0.041	0.129	0.750	0.784	0.887	0.781	0.792		-0.315
26. "	20	0.809	0.053	0.124	0.761	0.780	0.888	0.780	0.784		-0.300
27. "	20	0.813	0.050	0.129	0.759	0.780	0.890	0.776	0.788		-0.311
28. "	20	0.813	0.049	0.130	0.764	0.782	0.890	0.771	0.787		-0.316
29. "	20	0.816	0.052	0.131	0.771	0.775	0.892	0.766	0.785		-0.322
30. "	20	0.819	0.052	0.126	0.771	0.774	0.891	0.764	0.781		-0.319
Mittelwerte:											
	t°	18.8	18.8	18.8	18.8	18.8	19.2	19.2	19.2	17.7	19.2
	Volt	0.791	0.101	0.102	0.721	0.765	0.893	0.761	0.783	0.519	-0.312

Tabelle 6.
Neutrale Knallgasketten.

Elektroden in n./1 Na₂SO₄ bei 30°.

		H ₂ -Pt gegen N.-El.	13 Fe	14 Pb	15 Ni	16 Cu	21 Ag	22 CuBl	23 Cr	25 Zn
1905			Volt							
4. Juli		0.824	0.023	0.135	0.764	0.779	0.884	0.763	0.739	-0.318
5. "		0.824	0.007	0.138	0.766	0.778	0.881	0.765	0.741	-0.313
6. "		0.822	0.001	0.141	0.765	0.760	0.878	0.760	0.738	-0.312
7. "		0.820	0.001	0.143	0.765	0.757	0.877	0.753	0.736	-0.317
8. "		0.821	0.008	0.142	0.768	0.761	0.877	0.758	0.733	-0.315
10. "		0.821	0.008	0.143	0.801	0.766	0.875	0.760	0.728	-0.306
11. "		0.821	-0.004	0.145	0.794	0.741	0.873	0.695	0.729	-0.303
12. "		0.822	-0.012	0.148	0.777	0.657	0.867	0.668	0.732	-0.305
13. "		0.823	-0.013	0.153	0.780	0.653	0.868	0.667	0.731	-0.304
14. "		0.823	-0.015	0.155	0.786	0.649	0.869	0.663	0.730	-0.306
Mittelwerte:										
	Volt	0.822	0.0002	0.144	0.778	0.733	0.875	0.725	0.734	-0.310

Tabelle 7.
Saure Knallgasketten.

Elektroden in n./1 H₂SO₄ ohne Sauerstoff.

	t°	H ₂ -Pt gegen N.-E.	1 Pt	2 CBg.	4 Pb	5 Pb	17 Pb	19 Au	20 Pd
1905			Volt						
6. Juli	22	0.314	0.939	0.676	0.013	-0.286	0.192	0.565	0.797
10. "	22	0.313	0.923	0.764	-0.285	-0.288	0.131	0.639	0.781
19. "	22	0.308	0.912	0.665	-0.285	-0.285	0.006	0.685	0.773

Tabelle 8.

Knallgaskette mit neuer Platinierung.

Elektroden in n./1 H_2SO_4 .

	t°	H_2 -Pt gegen Norm.-El.	H_2 gegen O_2 El.	
4. Nov. 1905	20	0.308	0.984	Volt (ohne Sauerstoff)
6. " "	20	0.308	1.024	" sofort nach d. Füllen mit O
7. " "	20	0.309	1.061	"
8. " "	20	0.309	1.068	"
9. " "	20	0.308	1.072	"
—	—	—	—	um dann stetig anzusteigen auf:
1. Dez. "	20	0.311	1.119	Volt
2. " "	20	0.310	1.119	"
4. " "	20	0.311	1.121	"
5. " "	20	0.311	1.122	"
6. " "	20	0.310	1.122	" womit CZEPINSKIS Maxi- malwert v. 1.120 noch etwas überschritten wurde.

Tabelle 9.

Bleiverbindungen in Schwefelsäure.

H_2 -Pt gegen Norm.-El.	PbO	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	PbSO_4	PbSO_4
0.310	0.379	0.324	-0.284	-0.287
0.309	0.383	0.345	+0.165	-0.017
0.310	0.370	0.341		
0.310	0.344	0.338		

H_2 -Pt gegen Norm.-El.	Pb_2O	Pb
0.311	0.012	-0.267
0.311	0.011	-0.253

Mittelwerte zusammen mit den Mittelwerten der
entsprechenden Sauerstoffelektrode.

Bleielektrode 17 bei 30°	0.356	El. 17 Anfangswert	-0.233
PbO	0.369	Pb	-0.260

Elektrode 4 u. 5 ohne O	-0.285	El. 17 ohne O	0.006
PbSO_4	-0.285	Pb_2O	0.012

Tabelle 10.

Oxydketten.

Elektroden in n./1 NaOH als Elektrolyt.

H ₂ -Pt gegen N.-El.	HgO rot	HgO gelb	CdO	CuO	Ag ₂ O	Fe(OH) ₃	Ni(OH) ₂	Cu ₂ O	Cd(OH) ₂	Ni(OH) ₃
Volt										
1.091	0.939	0.937	0.221	0.704	1.203	0.831	0.889	0.905	0.038	0.734
1.089	0.937	0.937	0.223	0.701	1.175	0.859	0.913	0.911	0.040	0.780
1.084	0.935	0.937	0.222	0.743	1.171	0.861	0.923	0.924	0.028	0.832
1.080	0.933	0.937	0.281	0.748	1.180	0.860	0.935	0.928	0.120	0.797
1.079	0.932	0.936	0.327	0.756	1.178	0.859	0.942	0.934	0.076	0.841
1.079	0.933	0.937	0.381	0.763	1.181	0.861	0.944	0.932	0.062	0.855

Mittelwerte zusammen mit den Mittelwerten der entsprechenden
Sauerstoffelektroden.

1.084	0.935	0.937	0.276	0.736	1.181	0.855	0.924	0.922	0.061	0.806
-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Cd	Cu	Ag	Fe	Ni		
0.411	0.751	1.149	0.872	0.944	Volt bei Zimmertemp.	
0.308	0.739	0.983	0.783	0.906	bei 30°	

Tabelle 11.

Oxydketten.

Elektroden in n./1 Na₂SO₄ als Elektrolyt.

H ₂ -Pt geg. N.-E.	Fe(OH) ₃	Ni(OH) ₃	CdO	Ni(OH) ₂	Ag ₂ O	Cu ₂ O	PbO	CuO	PbSO ₄	Zn(OH) ₂
Volt										
0.806	0.120	0.613	0.055	0.719	1.092	0.725	0.355	0.698	0.274	-0.309
0.806	0.072	0.623	0.063	0.762	1.122	0.698	0.276	0.714	0.217	-0.314
0.805	0.081	0.642	0.060	0.759	1.106	0.713	0.318	0.720	0.203	-0.318
0.803	0.094	0.725	0.061	0.777	1.088	0.725	0.311	0.733	0.224	-0.298
0.802	0.101	0.743	0.083	0.781	1.106	0.753	0.319	0.732	0.219	-0.304
0.800	0.105	0.717	0.092	0.781	1.119	0.734	0.297	0.732	0.201	-0.301

Mittelwerte zusammen mit den entsprechenden Mittelwerten der
Sauerstoffelektroden.

0.804	0.112	0.677	0.069	0.763	1.105	0.725	0.313	0.721	0.223	-0.307
	Fe	Ni		Ni	Ag			Cu		Zn
	0.101	0.721		0.721	(0.893)			0.765		-0.312

Tabelle 12.
Platinoxyde.
Elektroden in n./1 H_2SO_4 .

H_2 -Pt gegen Norm.-El.	$\text{PtO}_2 + \text{aq}$	$\text{PtO} + \text{aq}$	Pt plat	Pt moor	H_2 -Pt gegen Norm.-El.
Volt					
0.317	0.066	0.867	0.998	0.994	0.312
0.319	1.025	0.909	1.017	0.986	0.312
0.319	1.042	0.901	1.019	0.973	0.312
0.319	1.035	0.901	1.014	0.971	0.311
Mittelwerte: Elektrolyt n./1 H_2SO_4 .					
0.318	1.017	0.894	1.012	0.987	0.312

Tabelle 13.
Platinoxyde.
Elektroden in n./1 NaOH aq.

H_2 -Pt gegen N.-E.	$\text{PtO}_2 + \text{aq}$	$\text{PtO} + \text{aq}$	Pt plat
Volt			
1.079	1.101	0.949	0.901
1.075	1.098	0.949	0.917
Mittelwerte:			
1.077	1.100	0.949	0.909

Zürich, Laboratorium für physik. Chemie u. Elektrochemie, August 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. August 1906.

Molekulargrößen einiger anorganischer Körper.

Von

ERNST BECKMANN.

Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität
Leipzig nach Versuchen mit PETER GEIB.

Mit 2 Figuren im Text.

I. Versuche mit Aluminium in siedendem und gefrierendem Brom.

Vor nicht langer Zeit sind von mir Bestimmungen des Aluminiums in siedendem Brom mitgeteilt¹ worden, welche für Aluminiumbromid die Formel Al_2Br_6 ergaben. Eine Wiederholung der Bestimmungen hat das Ergebnis bestätigt.

Aluminium in siedendem Brom. $K = 52$, $\text{Al}_2\text{Br}_6 = 534$.

	Brom g	Al g	Aluminium- bromid g	Brom korr. g	Aluminium- bromid in 100g Brom g	Er- höhung	Gef. Mol.-Gew.
I.	39.36	0.0731	0.7231	38.71	1.86	0.177	548
II.	40.98	0.0670	0.6625	40.32	1.64	0.165	511
III.	40.98	0.1660	1.6415	39.32	4.17	0.400	521

Da Brom auch zum Erstarren gebracht werden kann, erschien es wünschenswert, eine Kontrolle auf kryoskopischem Wege zu erhalten. Die molekulare Erniedrigung K ergibt sich nach der VAN'T HOFFschen Formel $\frac{0.02 T^2}{w} = 96.93$, wobei die Schmelzwärme $w = 16.185$ cal. nach REGNAULT angenommen ist. Die folgende Prüfung dieser Konstanten durch Gefrierversuche mit Tetra-brommethan ergab eine gute Übereinstimmung.

¹ Zeitschr. phys. Chem. 46 (1903), 861.

Tetrabrommethan in Brom. $\text{CBr}_4 = 332$.

	Brom g	CBr_4 g	CBr_4 in 100 g Brom g	Erniedrigung	Konstante	Mittel
I.	37.61	0.1804	0.48	0.141	97.5	} 97.1
L.	37.61	0.5336	1.42	0.416	97.3	
L.	37.61	0.9836	2.62	0.759	96.2	

Zu den Gefrierversuchen in Brom ist noch das Folgende zu bemerken: Als Rührer diente ein unten geschlossenes Silberröhrchen Fig. 1, B, welches oben aufgesägt und an einen stark versilberten Eisenring A geklemmt war. Zum Kühlen wurde niedrig siedender Petroleumäther angewendet, welcher mittels trockener Luft unter den Gefrierpunkt des Broms (-7.32°C) abgekühlt war. Das Aluminium ist in derselben Weise eingeführt worden, wie bei den Siederversuchen (a. a. O). Aus den folgenden Zahlen ergibt sich für Aluminiumbromid in Übereinstimmung mit den Siederversuchen die Formel Al_2Br_6 .

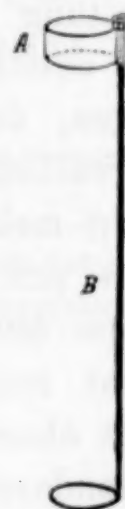


Fig. 1.
Rührer für
Brom.

Aluminium in gefrierendem Brom. $K = 97.1$.

	Brom g	Al g	Aluminium- bromid g	Brom korr. g	Aluminium- bromid in 100 g Brom g	Ernied- rigung	Gef. Mol.-Gew.
I.	42.32	0.0578	0.5718	41.81	1.37	0.260	505
II.	59.14	0.0712	0.7041	58.51	1.20	0.220	525
III.	36.34	0.0828	0.7447	35.68	2.09	0.372	535

2. Versuche mit Schwefel in gefrierendem Brom.

BALARD¹ hat zuerst gezeigt, daß sich Schwefel mit Brom entsprechend der Formel S_2Br_2 vereinigen kann. Die geringe Beständigkeit der Substanz liefs ROSE² bezweifeln, daß es sich hier um einheitliche Substanz handele, während MUIR³ die Einheitlichkeit bestätigte.

¹ *Ann. chim. phys.* **32** (1826), 337.

² *Pogg. Ann.* **27** (1833), 211.

³ *Journ. chem. Soc.* [2] **13** (1875), 845.

Eine weitere Verbindung von der Zusammensetzung SBr_4 , welche MICHAELIS¹ bei der Einwirkung von schwefeliger Säure auf Phosphortrichlorid und Brom erhalten zu haben meinte, wurde von O. RUFF und G. WINTERFELD² nicht bestätigt. Nach ihren Versuchen ist anzunehmen, daß bromreichere Verbindungen, SBr_2 oder SBr_4 , nicht existieren.

Durch die nachfolgenden Bestimmungen von Schwefel in gefrierendem Brom wird gezeigt, daß es in diesem nur zur Aufspaltung des Schwefelmoleküls bis zu Doppelatomen kommt und in der entstehenden Schwefelbromverbindung jedenfalls Moleküle vorliegen, deren jedes 2 Atome Schwefel enthält. Da nun nach den Versuchen von O. RUFF und G. WINTERFELD auf 2 Atome Schwefel nicht mehr als 2 Atome Brom addiert werden, ist wohl anzunehmen, daß sich Schwefel unter Bildung von Schwefelbromür = S_2Br_2 in Brom auflöst und Verbindungen von der Formel SBr_2 oder SBr_4 nicht zustande kommen. Die Auflösung des Schwefels in Brom geht ohne erhebliche Wärmeentwicklung vonstatten, so daß hier besondere Vorsichtsmaßregeln unnötig sind.

K = 97.1. Bestimmung von Schwefel in Brom. $\text{S}_2 = 64$; $\text{S}_2\text{Br}_2 = 224.4$.

	Brom g	Schwefel g	Schwefel in 100 g Brom g	Erniedrigung	Gef. Molekulargewicht berechnet auf Schwefel	berechnet auf S_2Br_2
I.	40.76	0.1394	0.34	0.630	52.5	200.5
I.	40.76	0.3741	0.92	1.552	60.4	246.2
II.	46.73	0.1634	0.35	0.528	62.8	250.8
II.	46.73	0.4886	1.05	1.584	62.5	263.2

Diese Auffassung wird bestätigt durch folgende Bestimmungen von Schwefelchlorür in gefrierendem Brom, welche, wie erwartet, zu der Formel S_2Cl_2 geführt haben.

K = 97.1. Bestimmung von Schwefelchlorür in Brom. $\text{S}_2\text{Cl}_2 = 134.9$.

	Brom g	S_2Cl_2 g	S_2Cl_2 in 100 g Brom g	Erniedrigung	Gef. Mol.-Gew.
I.	46.62	0.2442	0.52	0.384	131
I.	46.62	0.6150	1.32	0.992	125
I.	46.62	1.0808	2.31	1.749	129

¹ *Jenaer Zeitschrift* 6 (1871), 297.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36 (1903), 2437.

Der Absicht, auch Selen und Tellur zu analogen Versuchen heranzuziehen, stellte sich die Unlöslichkeit dieser Elemente sowie auch von Selenchlorür und Selenchlorid in Brom entgegen.

3. Versuche in flüssigem Chlor.

Das Chlor ist zuerst von FARADAY verflüssigt worden. Erst neuerdings studierten KNIETSCH¹, LANGE² sowie DRUGMAN und RAMSAY³ dessen physikalische Eigenschaften näher. Über das Leitungsvermögen des Chlors liegen zur Zeit noch keine Angaben vor.

Element	Reaktion und Löslichkeit
Schwefel	löst sich in Form rhombischer Kristalle nur sehr langsam, ist dagegen schnell löslich in Form von Schwefelmilch.
Selen	} unlöslich.
Tellur	
Jod	reagiert heftig, Produkt unlöslich.
Phosphor (rot)	reagiert heftig, Produkt unlöslich.
Arsen	reagiert unter Funkensprühen, Produkt löslich.
Antimon	verbrennt mit blendend weißer Flamme, Produkt unlöslich.
Zinn	reagiert lebhaft, Produkt löslich.
Wismut	reagiert schwach.
Aluminium	reagiert, aber Produkt unlöslich.
Zink	} reagieren nicht.
Magnesium	

Als unlöslich erwiesen sich die Chloride von Natrium, Kalium, Aluminium, Kadmium, Antimon, die Chlorüre von Zinn und Kupfer.

Bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid, Antimontrijodid und Zinntetrajodid entstanden unlösliche Reaktionsprodukte. Phosphoroxychlorid und Schwefelchlorür mischten sich ohne sichtbare Reaktion. Selenchlorür reagierte lebhaft und lieferte gelbliche Kristalle, die sich nicht lösten und wahrscheinlich aus Selen-tetrajodid bestanden. Flüssiges Chlor vermag hiernach mit vielen Substanzen zu reagieren, vermag aber nur wenige zu lösen.

Bei den zurzeit noch schwebenden Diskussionen über die Chlorverbindungen des Schwefels bot die Bestimmung von Schwefel sowie seiner Chlorverbindungen in flüssigem Chlor ganz besonderes Interesse.

¹ *Ann.* 259 (1890), 100; *Zeitschr. angew. Chem.* 1903, 592.

² *Zeitschr. angew. Chem.* 1900, 683.

³ *Journ. Chem. Soc.* 77 (1900), 1228; *Chem. Centr.* II, 1900 1145.

Apparat und Versuchsanordnung.

Die Konstruktion des Apparates geht im wesentlichen aus der beifolgenden Abbildung (Fig. 2) hervor.

Das in einem Luftmantel befestigte Siederohr ist für elektrische Heizung mittelst Platinspirale (Widerstand $\frac{2}{3}$ Ohm) eingerichtet und trägt oben das Rückflußrohr *D* mit einem DEWARSchen Gefäße, sowie einen Tubus zum Einwerfen der Substanz.

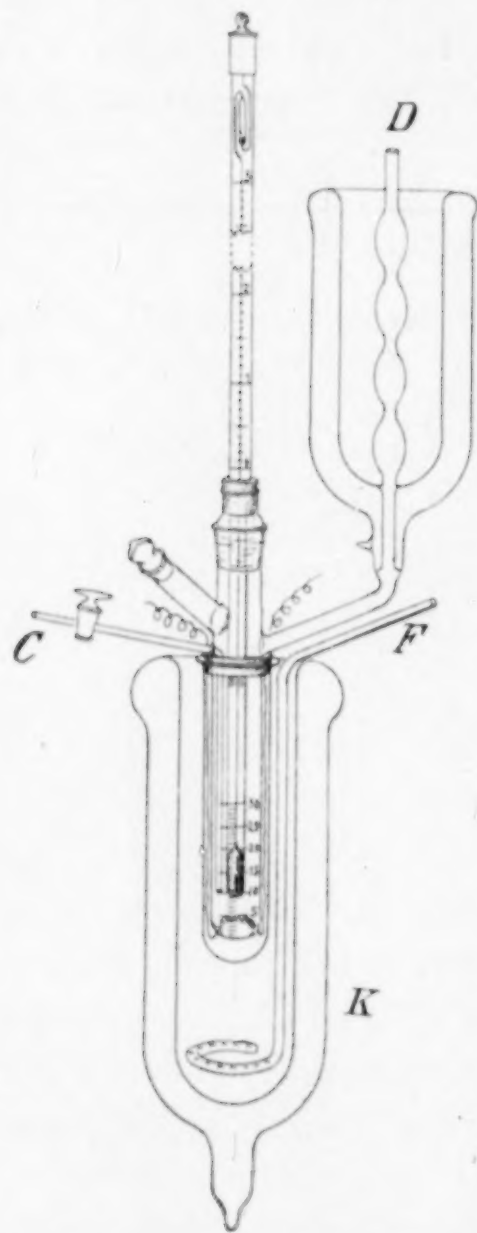


Fig. 2. Siedeapparat für flüssiges Chlor. $\frac{1}{6}$ wirkl. Gröfse.

Das Beschicken des Siederohres mit Chlor geschieht durch Einleiten gasförmigen Chlors durch die Kapillare *C* unter Abkühlung mittelst Petroleumäthers, welcher sich in dem DEWARSchen Gefäße *K* befindet und durch Einblasen flüssiger Luft auf -40° (Toluolthermometer) gehalten wird. Das Kühlrohr *D* hält man durch eine Mischung von Alkohol und fester Kohlensäure gleichzeitig auf -50 bis 60° (Toluolthermometer). Das Rohr *F* dient dazu, um während des Siedeversuches den Petroleumäther mit einem Luft- oder Sauerstoffstrom durchzurühren.

Nach Verflüssigung einer genügenden Menge Chlor im Siederohr wird die Heizspirale mit einer Schicht Granaten bedeckt und unter Anwendung eines allmählich von 2 auf 4 Ampère steigenden Stromes geheizt. Bei Einhaltung gleicher Bedingungen (Stromstärke von 4 Ampère und eine Temperatur des Kühlbades von -33 bis -34°) lassen die Temperatureinstellungen nichts zu wünschen übrig.

Der Siedepunkt des flüssigen Chlors -33.6° gestattet noch die Verwendung eines Quecksilberthermometers.

Zur Beurteilung der verwendeten Menge Chlor dient eine Millimeterteilung auf dem Siederohr. Dabei ist das von Thermometer und Füllmaterial beanspruchte Volumen zu berücksichtigen. Das zur Umrechnung auf Gramm nötige spez. Gewicht des flüssigen

Chlors beträgt bei seinem Siedepunkte nach DRUGMAN und RAMSAY¹ 1.5071, abgerundet 1.5.

Bestimmung der Siedepunktskonstante mit Perchloräthan = C_2Cl_6 .
 $M = 236.8$.

	Substanz g	Chlor g	Substanz in 100 g Chlor g	Er- höhung	Kon- stante
I.	0.4012	24.0	1.67	0.115	16.3
I.	0.6472	24.0	2.70	0.185	16.2
II.	0.3654	25.5	1.43	0.100	16.5
II.	0.9820	25.5	3.85	0.270	16.6

Mit Tetrachlorkohlenstoff = CCl_4 . $M = 154$.

I.	0.6708	25.5	2.63	0.285	16.7
II.	1.3210	25.5	5.18	0.560	16.6

Die Konstante läßt sich auch nach der Formel $K = \frac{0.02 T^2}{w}$ ermitteln, da von KNIETSCH die latente Verdampfungswärme bestimmt und bei -22° $w = 67.38$ cal. gefunden worden ist. Hier-nach berechnet sich $K = 17.01$. Nach der TROUTON-SCHIFFSchen Formel $K = 0.00096 T.M.$ berechnet sich $K = 16.5$. Die nach den verschiedenen Methoden sich ergebenden Konstanten stimmen also hinreichend überein.

Schwefel in flüssigem Chlor.

Der zunächst zur Verwendung gebrachte rhombische Schwefel in Kristallen löste sich in flüssigem Chlor so langsam auf, daß es dabei nicht möglich war, zu übereinstimmenden Resultaten zu gelangen. Erst die Verwendung von Schwefelmilch, welche sich rasch löst, gestattete zu konstatieren, daß das Thermometer nach der Auflösung alsbald Konstanz zeigt, die ca. 5 Minuten dauerte, um sodann wieder aufs neue anzusteigen und erst nach längerer Zeit erneute Konstanz zu ergeben.

Bei den folgenden Versuchen haben die ersten Temperatur-erhöhungen annähernd zum Molekül S_8 geführt, während die zweiten Einstellungen, welche allerdings erst nach $1-1\frac{1}{2}$ stündigem Sieden

¹ Journ. Chem. Soc. 77 (1900), 1228; Chem. Centr. 1900 II, 1145.

beobachtet wurden und eine Kontrolle des Barometerstandes erheischen, eine Aufspaltung des Schwefelmoleküls zu $S_2 = 64$ ersehen ließen.

$K = 16.5$. Schwefel = S_8 . $M = 256$.

	Substanz g	Lösungs- mittel g	Substanz in 100 g Lö- sungsmittel g	Erhöhung g	Gef. Mol.-Gew.
Ia	0.2069	28.5	0.73	0.055	219
IIa	0.2142	27.0	0.79	0.060	217
IIIa	0.2660	28.5	0.93	0.065	236
IVa	0.2670	32.3	0.83	0.050	274

$K = 16.5$. Schwefel = S_2 . $M = 64$.

Ib	0.2069	27.0	0.77	0.210	61
IIb	0.2142	22.5	0.95	0.245	64
IIIb	0.2660	27.0	0.99	0.225	73
IVb	0.2670	30.0	0.89	0.250	59

Hier liegt wieder ein Beispiel vor, wie mit Hilfe von Molekulargewichtsbestimmungen und genauer Beobachtung des Thermometers auch Reaktionen in der Flüssigkeit verfolgt werden können.

Durch die Bestimmungen selbst wird nur die Lösung des Schwefels zu Molekülen S_8 und die folgende Dissoziation desselben zum Molekül S_2 sicher gestellt, wahrscheinlich wird aber dieser Zerfall darauf beruhen, daß durch Einwirkung des Chlors Schwefelchlorür = S_2Cl_2 entsteht. Bei der niedrigen Temperatur von -33.6° dürfte dieses nach den Untersuchungen von ATEN¹ mit flüssigem Chlor nicht weiter reagieren.

Schwefelchlorür in flüssigem Chlor.

Um über das Verhalten von Schwefelchlorür gegenüber flüssigem Chlor genauer unterrichtet zu werden, wurde eine direkte Bestimmung seines Molekulargewichtes vorgenommen.

$K = 16.5$. Schwefelchlorür = S_2Cl_2 . $M = 134.84$.

	Substanz g	Chlor g	Substanz in 100 g Chlor g	Er- höhung	Gef. Mol. Gew.
I.	0.1520	25.5	0.60	0.078	127
I.	0.2980	25.5	1.17	0.153	126
I.	0.4760	25.5	1.87	0.248	126

¹ Zeitschr. phys. Chem. 54 (1906), 55.

Wie man sieht, zeigt Schwefelchlorür in Chlor normales Molekulargewicht; die Einstellung der Siedepunkte erfolgte genau und selbst nach 15 Minuten trat keine Temperaturänderung ein, wie es bei einer Spaltung unter Chloraufnahme und Entstehung der höher chlorierten Verbindungen SCl_2 oder SCl_4 hätte der Fall sein müssen. Die hellgelbe Färbung der Lösung blieb auch erhalten, während die von SCl_2 ein Dunklerwerden hätte herbeiführen müssen.

In Übereinstimmung damit hat ATEN gezeigt, daß Gemische aus Schwefelchlorür und Chlor erst bei Erwärmen auf Zimmertemperatur in zwei Tagen SCl_2 bilden und dabei in charakteristischer Weise rotgelbe Färbung annehmen.

Allerdings erscheint noch die Bildung von Molekülen S_2Cl_4 oder noch chlorreicherer Verbindungen nicht ausgeschlossen, denn die Aufnahme von Chlor ohne Spaltung des Moleküls würde nur eine für die Bestimmungen wenig in Betracht kommende Entziehung von Lösungsmittel und geringe Änderung der Konzentration bedeuten. Indessen erscheinen solche Annahmen durch nichts gerechtfertigt.

Schwefeldichlorid in flüssigem Chlor.

Leitet man Chlor in hellgelbes Schwefelchlorür, so färbt sich dieses rotgelb und geht in sog. Schwefeldichlorid über, welchem die Formel SCl_2 erteilt worden ist. Neuerdings hat ATEN¹ gezeigt, daß die Einwirkung von Chlor bei -10° sehr langsam erfolgt. CARIUS² und MICHAELIS³ nehmen als obere Temperaturgrenze für die völlige Existenzfähigkeit des Schwefeldichlorids $+10^\circ$ an, so daß es oberhalb derselben z. T. bereits dissoziiert ist. Neuerdings haben O. RUFF und G. FISCHER⁴ in einer Experimentaluntersuchung, worin die gesamte frühere Literatur berücksichtigt ist, darzulegen versucht, daß eine Verbindung SCl_2 überhaupt nicht existiere, und die betreffenden Präparate, etwa entsprechend der Gleichung $2\text{SCl}_2 = \text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2$, als Mischungen von Schwefelchlorür und Chlor aufzufassen seien. Besonders messen sie Molekulargewichtsbestimmungen, welche RAOULT⁵ und später COSTA⁶ in Benzol und Eisessig nach der Gefriermethode ausführten, keine entscheidende Bedeutung

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **54** (1906), 55.

² *Ann.* **106** (1858), 291; **110** (1859), 209.

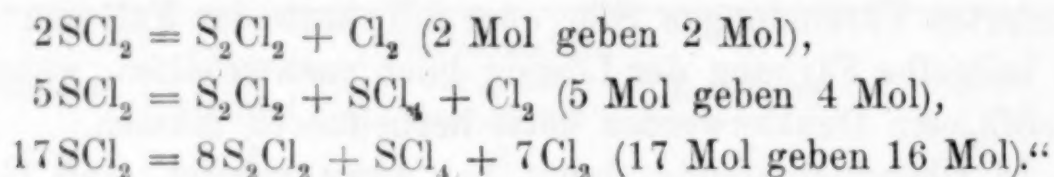
³ *Ann.* **170** (1873), 1.

⁴ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 418.

⁵ *Compt. rend.* **101** (1885), 1056.

⁶ *Gaz. chim. Ital.* **20** (1890), 367.

bei, weil „eine Lösung von Chlor in Schwefelchlorür oder eine in weitgehender Dissoziation begriffene Lösung von Schwefeltetrachlorid in Schwefelchlorür nahezu dieselben Zahlen geben müssen, entsprechend den Gleichungen:



Diese Zweifel lassen sich durch eine Bestimmung des Molekulargewichtes in flüssigem Chlor beseitigen. Bestehen die Präparate aus Molekülen SCl_2 , so ist die Molekulargröße 103 zu erwarten, zerfallen aber nach obiger Gleichung 2 Moleküle Schwefeldichlorid in je 1 Molekül Schwefelchlorür und 1 Molekül Chlor, so kommt für die Bestimmung wesentlich nur Schwefelchlorür in Betracht, während das Chlor sich dem Lösungsmittel beimischt. Es findet also Assoziation von 2 Molekülen Schwefeldichlorid zu 1 Molekül Schwefelchlorür statt, was ein angenähert doppelt so großes Molekulargewicht ergeben würde.

Zur Untersuchung gelangte ein von Kahlbaum bezogenes Präparat, dessen Analyse nach der Methode von CARIUS die folgende Zusammensetzung ergab:

1. 0.2744 g Substanz: 0.6216 g BaSO_4 ; 0.7480 g AgCl .
2. 0.1574 g Substanz: 0.3655 g BaSO_4 ;

SCl_2 Gefunden S: I. 31.11 %; II. 31.83 %. Cl: 67.43 %.
Berechnet S: 31.07 % Cl: 68.93 %.

$K = 16.5$. Schwefeldichlorid = SCl_2 . $M = 103$.

	Substanz g	Chlor g	Substanz in 100 g Chlor g	Er- höhung	Gef. Mol.-Gew.
I.	0.4991	28.5	1.75	0.268	108
I.	0.7831	28.5	2.75	0.423	107
II.	0.1694	27.8	0.61	0.090	112
II.	0.6757	27.8	2.43	0.385	104
II.	1.0170	27.8	3.66	0.575	105

Die gewonnenen Siedeergebnisse sprechen für die Existenz der Verbindung SCl_2 . Ob diese Verbindung bei der Temperatur des siedenden Chlors noch 1 Molekel Chlor aufnimmt und zu der Ver-

bindung SCl_4 wird, läßt sich aus den Siedeversuchen nicht entscheiden. Vermutlich wird es aber bei der niedrigen Temperatur nur sehr langsam oder gar nicht zur Addition weiteren Chlors kommen.

Auf Grund von Untersuchungen über die Flüchtigkeit und Dampfzusammensetzung von Schwefel-Chlormischungen in frischem Zustande und nach dem Rotwerden glaubt ATEN annehmen zu müssen, daß oberhalb $+40^\circ$ eine Verbindung SCl_2 existiert, für deren Existenz auch der Siedepunkt und die rote Farbe sprechen.

Durch einen besonderen Versuch habe ich mit Herrn F. JUNKER festgestellt, daß eine hellgelbe Lösung von Schwefelchlorür, S_2Cl_2 , in flüssigem Chlor nach dem Einschluss in einem Glasrohr sich beim Erwärmen auf Zimmertemperatur nicht nur nach und nach braunrot färbt, sondern diese dunklere Färbung auch bei längerem Abkühlen unter die Temperatur des siedenden Chlors beibehält. Nach dem Öffnen des Rohres hinterbleibt, nachdem das überschüssige Chlor verdunstet ist, ein flüssiger Rückstand, welcher in der Färbung genau mit SCl_2 übereinstimmt. Diese Farbenänderung einer Lösung von S_2Cl_2 in Chlor zeigt, daß in dem gewöhnlichen SCl_2 nicht eine einfache Mischung von Schwefelchlorür und Chlor vorliegen kann, vielmehr Chlor unter Entstehung von SCl_2 gebunden wird.

Schwefel und Selen in Schwefelchlorür.

ORNDORF und TERASSE¹ haben bereits Schwefel in siedendem Schwefelchlorür untersucht und sind zu dem Ergebnis gekommen, daß er sich bis zu Molekülen $= \text{S}_2$ aufspaltet. Gegen dieses Resultat ist aber von verschiedenen Seiten der Einwand erhoben worden, daß infolge der stattfindenden Dissoziation des Schwefelchlorürs eine exakte Bestimmung unausführbar sei.

Zur Nachprüfung wurde ein Schwefelchlorür verwendet, das beim Fraktionieren schließlich bei $138-139^\circ$ übergang und hellgelb gefärbt war. Beim Erhitzen dieses Präparates im Siedegefäße zeigte sich alsbald die Dissoziation an einem allmählichen Ansteigen des Siedepunktes. In 7 Stunden betrug die Steigerung 2.5° . Um diese Störung zu vermindern, wurde vor dem Sieden eine kleine Menge (0.15–0.2 g) Schwefel zum Schwefelchlorür gegeben. Ein Rückgang der Dissoziation zeigte sich darin, daß nunmehr die Er-

¹ *Amer. chem. Journ.* 18 (1896), 173; *Chem. Centr.* 1896 I, 949.

höhung des Siedepunktes innerhalb 7 Stunden nur noch 0.78° betrug. Bei den folgenden Molekulargewichtsbestimmungen ist dieser Kunstgriff stets verwendet worden.

Bestimmung der Siedepunktskonstante mit Anthracen = $C_{14}H_{10}$.
 $M = 178$.

	Schwefelchlorür g	Substanz g	Substanz in 100 g Schwefelchlorür g	Er- höhung	Kon- stante
I.	33.1	0.7740	2.34	0.655	49.8
I.	33.1	1.4350	4.34	1.230	50.4

Der gefundene Mittelwert 50.2 stimmt mit dem von ORNDORF und TERASSE gefundenen = 52 nahezu überein. Nach der Formel von TROUTON-SCHIFF würde sich die Konstante zu 50.6 berechnen.

Im folgenden ist der abgerundete Wert 50 verwendet worden.

Bestimmung von Schwefel in Schwefelchlorür. $K = 50$. $S_2 = 64$.

	Schwefelchlorür g	Schwefel g	Schwefel in 100 g Schwefelchlorür g	Er- höhung	Gef. Mol.-Gew.
I.	29.70	0.1107	0.37	0.560	33
I.	29.70	0.3092	1.04	1.440	36
I.	29.70	0.4301	1.45	1.980	37
II.	32.00	0.1568	0.49	0.740	33
II.	32.00	0.2996	0.94	1.200	39
II.	32.00	0.4296	1.34	1.630	41
I.	28.3	0.2591	0.92	1.050	43.6
I.	28.3	0.5347	1.89	1.835	51.5
I.	28.3	0.9945	3.51	2.755	63.7
I.	28.3	1.3106	4.63	3.295	70.3
I.	28.3	1.5562	5.51	3.685	74.6
I.	28.3	1.9118	6.75	4.178	80.8
I.	28.3	2.4292	8.58	4.820	89.0

Aus den vorstehenden Bestimmungen geht hervor, dass die Aufspaltung noch weiter geht als ORNDORF und TERASSE annehmen und in verdünnten Lösungen bis annähernd zum Atom $S = 32$ führt. Mit dem Ansteigen der Konzentration erhöht sich das Molekulargewicht und zeigte schliesslich die Grösse $89 = 2.78 S$. Offenbar geht mit der Aufspaltung eine Anlagerung von Schwefelatomen an

Schwefelchlorür unter Bildung von Polythionchloriden Hand in Hand. Darauf deutet auch ein Dunklerwerden der Lösung.

Bestimmung von Selen in Schwefelchlorür. $K = 50$. $Se = 79.1$.

	Schwefelchlorür g	Selen g	Selen in 100 g Schwefelchlorür g	Er- höhung	Gef. Mol.-Gew.
I.	31.00	0.2923	0.94	0.740	64
I.	31.00	0.4123	1.33	0.990	67
I.	31.00	0.6773	2.18	1.630	67
I.	31.00	0.8213	2.65	1.930	69
I.	31.00	0.9083	2.93	2.110	69

Nach den erhaltenen Werten ist anzunehmen, daß auch das Selenmolekül sich in Schwefelchlorür bis zu Einzelatomen zerlegt. Die Farbe der Lösung geht dabei in dunkelrot über.

4. Versuche in Zinntetrachlorid, Arsenrichlorid, Phosphorrichlorid und Antimonrichlorid.

Zu diesen Versuchen gaben Anomalien Veranlassung, welche WALDEN¹, GARELLI und BASSANI² sowie TOLLOCZKO³ bei der kryoskopischen Untersuchung von Halogenverbindungen der genannten Elemente beobachteten. WALDEN fand in Arsentribromid das Molekulargewicht von Zinntetrajodid $\frac{1}{2}$ normal, und Antimonrichlorid und -trijodid $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$ normal. Nach GARELLI und BASSANI zeigen in Zinntetrabromid das Zinntetrajodid und -chlorid ebenfalls abnorm große Depression, desgleichen im Arsentribromid das Zinntetrajodid und Arsenrichlorid; Antimonrichlorid gibt dagegen zu kleine Depression, und Antimontribromid sogar eine Erhöhung. TOLLOCZKO schliesslich erhielt in Antimonrichlorid abnorm große Depressionen mit Arsentribromid und -jodid, zu kleine dagegen mit Zinnchlorid und Antimontribromid.

Es erschien wünschenswert, diese kryoskopisch erhaltenen Anomalien durch die Siedemethode zu kontrollieren, um zu sehen, ob

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **30** (1899), 705.

² *Atti R. Accad. dei Lincei Roma* [5] **10** (1901) I, 255; *Chem. Centr.* 1901 I, 1261.

³ *Bull. d. l'Acad. des Sciences de Cracovie*. Janv. 1901; *Chem. Centr.* 1901 I, 989.

dieselben auch bei höherer Temperatur und bei Ausschluss der Bildung von festen Lösungen erhalten bleiben.

I. Versuche in Zinntetrachlorid. $K = 94.3$.

Das zu den Bestimmungen verwendete Präparat wurde durch Fraktionieren unter Ausschluss von Feuchtigkeit gewonnen und ging bei 114.5° konstant über. Die folgenden darin bestimmten Jodide lösten sich beim Sieden leicht auf und lieferten gelb bis gelbbrot gefärbte Lösungen.

4. Bestimmung der Konstante mit Anthracen $C_{14}H_{10} = 178$.

	Lösungsmittel g	Substanz g	Substanz in 100 g Lösungsmittel g	Er- höhung	Gef. Kon- stante
I.	41.2	0.2876	0.70	0.365	92.8
I.	41.2	0.4846	1.18	0.625	94.3
II.	35.0	0.1758	0.50	0.265	94.3
II.	35.0	0.3460	0.99	0.525	94.4

	Lösungs- mittel g	Sub- stanz g	Substanz in 100 g Lösungsmittel g	Er- höhung	Gef. Mol.-Gew.	Gef. Norm.	M. G.
--	-------------------------	--------------------	---	---------------	-------------------	---------------	-------

1. Zinntetrajodid = SnJ_4 . $M = 625.9$.

I.	43.00	0.5354	1.25	0.595	198	0.32
I.	43.00	0.8162	1.90	0.912	196	0.31
I.	43.00	1.3556	3.15	1.528	194	0.31
I.	43.00	1.7808	4.14	2.010	194	0.31

2. Antimontrijodid = SbJ_3 . $M = 500.55$.

I.	40.70	0.5616	1.38	0.832	156	0.31
I.	40.70	1.0199	2.51	1.498	158	0.32
I.	40.70	1.5795	3.88	2.305	158	0.32

3. Arsentrijodid = AsJ_3 . $M = 455.58$.

I.	44.00	0.5124	1.16	0.659	166	0.36
I.	44.00	0.9662	2.20	1.259	165	0.36
I.	44.00	1.4675	3.34	1.919	164	0.36
I.	44.00	1.8117	4.12	2.364	164	0.36

Die vorstehend mitgeteilten Molekularwerte erreichen nur etwa $\frac{1}{3}$ des normalen Moleküls. Dieses dürfte kaum allein auf Ionenbildung zurückzuführen sein, sondern wesentlich auch im Austausch

der Halogene und der Entstehung neuer heterogener Moleküle beruhen. Durch einen besonderen orientierenden Versuch wurde konstatiert, daß in gefrierendem Benzol Zinntetraiodid dem einfachen normalen Molekulargewicht entsprechende Werte liefert.

	Lösungsmittel g	Substanz g	Substanz auf 100g Lösungsmittel g	Ernie- drigung	Gef. Mol.-Gew.
--	--------------------	---------------	---	-------------------	-------------------

4. Zinntetraiodid in Benzol. $K = 50$. $M = 625.9$.

I.	11.72	0.3552	3.03	0.247	613
I.	11.72	0.9001	7.68	0.628	611
I.	11.72	1.4035	11.97	1.115	537
I.	11.72	2.3099	19.71	1.740	566

II. Arsentrichlorid. $K = 72.5$.

Beim Fraktionieren ging das verwendete Präparat bei 129.5 bis 130° über. Die darin gelösten Jodide gaben in der Siedehitze gelb bis gelbbrot gefärbte Flüssigkeiten, die beim Erkalten violettrot wurden.

5. Bestimmung der Konstante mit Anthracen $C_{14}H_{10} = 178$.

	Lösungsmittel g	Substanz g	Substanz in 100g Lösungsmittel g	Er- höhung	Kon- stante
I.	37.3	0.1790	0.48	0.201	74.5
II.	38.7	0.2099	0.54	0.220	72.5
II.	38.7	0.3979	1.03	0.420	72.6
III.	38.7	0.6546	1.69	0.695	73.2

	Lösungs- mittel g	Sub- stanz g	Substanz in 100 g Lösungsmittel g	Er- höhung	Gef. Mol.-Gew.	Gef. Norm.	M. G.
--	-------------------------	--------------------	---	---------------	-------------------	---------------	-------

1. Zinntetraiodid = SnJ_4 . $M = 625.9$.

I.	40.4	0.6314	1.56	0.393	288 *	0.46
I.	40.4	1.2224	3.03	0.770	285	0.46
I.	40.4	1.6795	4.16	1.083	278	0.44
I.	40.4	2.2810	5.65	1.465	280	0.45

2. Antimontrijodid = SbJ_3 . $M = 500.55$.

I.	42.1	0.3098	0.74	0.333	161	0.32
I.	42.1	0.8164	1.94	0.870	162	0.32
I.	42.1	1.3575	3.22	1.427	164	0.33
I.	42.1	2.1603	5.13	2.225	167	0.33

Lösungs- mittel g	Sub- stanz g	Substanz in 100 g Lösungsmittel g	Er- höhung	Gef. Mol.-Gew.	Gef. Mol.-Gew.: Normal M.-G.
-------------------------	--------------------	---	---------------	-------------------	------------------------------------

3. Arsentrijodid = AsJ_3 . $M = 455.58$.

I.	38.4	0.7549	1.97	0.768	186	0.41
I.	38.4	1.4229	3.76	1.406	194	0.43
I.	38.4	2.1428	5.58	2.068	196	0.43
I.	38.4	2.7418	7.14	2.618	198	0.43

Auch hier blieb das gefundene Molekulargewicht unter der Hälfte des normalen Wertes. Da sich Arsenigsäureanhydrid ebenfalls als leicht löslich erwies, sind auch mit diesem einige Bestimmungen ausgeführt worden. Die erhaltenen Werte deuten darauf, daß es bis zur Bildung von Molekülen mit 1 Atom Arsen kommt. Augenscheinlich ist allenthalben chemische Reaktion mit im Spiel.

Lösungsmittel g	Substanz g	Substanz in 100 g Lösungsmittel g	Er- höhung	Gef. Mol.-Gew.
--------------------	---------------	---	---------------	-------------------

4. Arsenigsäureanhydrid = As_2O_3 . $M = 197.84$. $\text{As} = 75$.

I.	37.9	0.5438	1.43	1.353	77
I.	37.9	0.9344	2.47	2.363	79
I.	37.9	1.5443	4.07	3.538	83

III. Phosphortrichlorid. $K = 46.6$.

Verwendet wurde ein bei $74.5-75^\circ$ übergehendes Präparat. Von den verwendeten Jodiden ist Zinntetrajodid sehr leicht löslich, Antimon- und Arsentrijodid lösten sich schwerer. Die Lösungen waren gelbbrot gefärbt. Bei den Versuchen mit Arsentrijodid schied sich im Dampfraum an den kühleren Stellen feste Substanz in geringer Menge aus.

Lösungsmittel g	Substanz g	Substanz in 100 g Lösungsmittel g	Er- höhung	Kon- stante
--------------------	---------------	---	---------------	----------------

1. Bestimmung der Konstante mit Anthracen. $\text{C}_{14}\text{H}_{10} = 178$.

I.	30.3	0.1295	0.43	0.113	46.8
I.	30.3	0.2875	0.95	0.251	47.0

Die gefundene Konstante stimmte genügend mit der aus der Verdampfungswärme (51.2 cal) berechneten überein. Nach derselben ergibt sich $K = 47.18$.

Lösungs- mittel g	Sub- stanz g	Substanz in 100g Lösungsmittel g	Er- höhung	Gef. Mol.-Gew.	Gef. Mol.-Gew.: Normal M.-G.
-------------------------	--------------------	--	---------------	-------------------	------------------------------------

2. Zinntetraiodid = SnJ_4 . $M = 625.9$.

I.	28.9	0.8952	3.10	0.283	515	0.82
I.	28.9	1.5170	5.25	0.470	525	0.84
I.	28.9	2.1564	7.46	0.643	545	0.87
I.	28.9	2.8798	9.96	0.848	552	0.88

3. Antimontrijodid = SbJ_3 . $M = 500.55$.

I.	28.7	0.4820	1.68	0.425	186	0.37
I.	28.7	1.0566	3.68	0.715	242	0.48
II.	28.0	0.5100	1.82	0.443	193	0.40
II.	28.0	0.9549	3.41	0.668	240	0.48
II.	28.0	1.4987	5.35	0.773	325	0.65

4. Arsentrijodid = AsJ_3 . $M = 455.58$.

I.	26.6	0.3518	1.32	0.339	183	0.40
I.	26.6	0.6032	2.27	0.518	206	0.45
I.	26.6	0.9565	3.60	0.737	230	0.50

Zinntetraiodid nähert sich dem normalen Werte; Antimontrijodid beginnt mit $\frac{1}{3}$ Molekulargröße und steigt bei höherer Konzentration bis über den $1\frac{1}{2}$ fachen Wert an; Arsentrijodid schließlich zeigt annähernd $\frac{1}{2}$ Molekulargröße. Das sind wieder erhebliche Abweichungen gegenüber den in SnCl_4 und AsCl_3 erhaltenen Werten.

IV. Antimontrichlorid. Smp. 72° . $K = 184$.

Mit Antimontrichlorid wurden wegen seines hohen Siedepunktes ($222-223^\circ$) nur Gefrierversuche gemacht. Die molekulare Erniedrigung ist von TOLLOCZKO¹ bereits -184° ermittelt. Die genannten Jodide geben gelb bis gelbbrot gefärbte Lösungen.

Lösungs- mittel g	Sub- stanz g	Substanz in 100g Lösungsmittel g	Erniedri- gung	Gef. Mol.-Gew.	Gef. Mol.-Gew.: Normal M.-G.
-------------------------	--------------------	--	-------------------	-------------------	------------------------------------

1. Zinntetraiodid = SnJ_4 . $M = 625.9$.

I.	45.3	0.6267	1.38	1.440	176	0.28
I.	45.3	1.4225	3.14	2.937	197	0.31

¹ l. c.

	Lösungs- mittel g	Sub- stanz g	Substanz in 100 g Lösungsmittel g	Ernied- rigung	Gef. Mol.-Gew.	Gef. Mol.-Gew. Norm. M.-G.
--	-------------------------	--------------------	---	-------------------	-------------------	----------------------------------

2. Antimontrijodid = SbJ_3 . $M = 500.55$.

I.	59.1	0.4812	0.81	0.660	226	0.45
I.	59.1	1.2986	2.20	1.733	234	0.47
I.	59.1	1.9562	3.31	2.623	232	0.46
I.	59.1	2.6046	4.41	3.503	232	0.46

3. Arsentrijodid = AsJ_3 . $M = 455.58$.

I.	54.8	0.4618	0.84	1.182	131	0.29
I.	54.8	0.9898	1.81	2.472	135	0.30
I.	54.8	1.6522	3.01	3.961	140	0.31

Sämtliche Molekularwerte bleiben hier wieder hinter dem halben normalen Molekül zurück. Ein angeschlossener Versuch mit Arsentrioxyd, welches sich mit schwach gelber Farbe löste, gab höhere Werte als in Arsentrichlorid und starkes Ansteigen der Molekulargewichte mit der Konzentration.

	Lösungsmittel g	Substanz g	Substanz in 100 g Lösungsmittel g	Erniedri- gung	Gef. Mol.-Gew.
--	--------------------	---------------	---	-------------------	-------------------

4. Arsentrioxyd = As_2O_3 . $M = 198$.

I.	53.9	0.3164	0.59	0.960	113
I.	53.9	0.4246	0.79	1.152	126
I.	53.9	0.6875	1.28	1.487	158
II.	44.2	0.2018	0.46	0.788	107
II.	44.2	0.3414	0.77	1.115	127
II.	44.2	0.9472	1.43	1.921	137
II.	44.2	1.1528	2.61	2.148	224
II.	44.2	1.3299	3.01	2.325	238

Wie schon gesagt, scheinen diese Anomalien durch chemische Reaktionen zwischen Substanz und Lösungsmittel mit bedingt zu sein. Nachdem von WALDEN¹ sowie von KAHLENBERG und LINCOLN² den genannten Lösungsmitteln Elektrolytnatur zugesprochen worden ist, erscheint es aber nicht ausgeschlossen, daß auch Ionenspaltung in Frage kommt.

Vielleicht wird sich die chemische Umsetzung am besten beim

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **43** (1903), 385.

² *Journ. Phys. Chem.* **3** (1899), 26—29. 464; *Chem. Centrbl.* **1899** I, 810.

Sieden und zwar dadurch nachweisen lassen, daß bisweilen flüchtigere Produkte entstehen werden und diese reichlicher in die Dämpfe übergehen.

Versuche mit Schwefel in Zinntetrachlorid und Arsentrichlorid.

Nachdem E. BECKMANN nachgewiesen hatte, daß dem Schwefel in siedendem Schwefelkohlenstoff das Molekulargewicht S_8 zukommt¹, sind in zahlreichen anderen Lösungsmitteln Molekulargewichtsbestimmungen des Schwefels ausgeführt worden. In den meisten Fällen wurde der damals gefundene Wert S_8 bestätigt. Gelegentlich sind aber auch geringere und höhere Werte, S_7 — S_9 erhalten worden. Ausnahmsweise gelangte man zu Schwankungen zwischen S_8 und S_{10} . Da sich Zinnchlorid und Arsentrichlorid als gute Lösungsmittel für Schwefel erwiesen, ist die Gelegenheit wahrgenommen worden, das Molekulargewicht desselben darin zu bestimmen. Zur Verwendung kam rhombischer Schwefel sowie plastischer, amorpher und monokliner Schwefel, ohne daß dies einen wesentlichen Unterschied in den Resultaten bedingt hätte.

V. Zinntetrachlorid als Lösungsmittel. $K = 94.3$.

	Lösungsmittel	Substanz	Substanz in 100g Lösungsmittel	Er- höhung	Gef. Mol.-Gew.
	g	g	g		
1. Bestimmung von rhombischem aus Schwefelkohlenstoff kristallisiertem Schwefel. $S_8 = 256$.					
I.	35.6	0.1368	0.38	0.150	239
I.	35.6	0.3524	0.99	0.384	243
I.	35.6	0.7864	2.22	0.795	263
I.	35.6	1.1614	3.26	1.165	264
II.	36.5	0.2450	0.67	0.265	238
II.	36.5	0.4860	1.33	0.510	246
II.	36.5	0.7796	2.14	0.780	259
II.	36.5	1.0058	2.76	1.002	260

2. Bestimmung von amorphem, plastischem Schwefel.

I.	44.3	0.3836	0.87	0.345	238
I.	44.3	0.6369	1.44	0.578	235
I.	44.3	0.8681	1.96	0.760	243
I.	44.3	1.1405	2.57	0.965	251

¹ Zeitschr. phys. Chem. 5 (1890), 76.

VI. Arsentrichlorid als Lösungsmittel. $K = 72.5$.

Lösungsmittel	Substanz	Substanz in 100g Lösungsmittel	Er- höhung	Gef. Mol.-Gew.
g	g	g		

1. Bestimmung von monoklinem aus dem Schwefelfluss kristallisiertem Schwefel. $S_8 = 256$.

I.	41.65	0.3244	0.78	0.237	239
I.	41.65	0.5574	1.34	0.417	233
I.	41.65	0.8809	2.12	0.622	247
I.	41.65	1.0993	2.64	0.772	248
I.	41.65	1.2611	3.03	0.880	250
I.	41.65	1.5669	3.76	1.062	256

2. Bestimmung von rhombischem Schwefel.

I.	37.1	0.1992	0.54	0.140	279
I.	37.1	0.4600	1.24	0.340	264
I.	37.1	0.7189	1.94	0.520	270
I.	37.1	0.9391	2.53	0.670	274
I.	37.1	1.2991	3.50	0.939	270
I.	37.1	1.5545	4.19	1.125	270

Wie die vorstehenden Versuche ergeben, ist das Molekül S_8 auch für diese Lösungsmittel im allgemeinen bestätigt worden. Die etwas höheren Werte für rhombischen Schwefel dürften auf äußere Umstände zurückzuführen sein.

Zusammenstellung der ermittelten Konstanten.

a) Siedepunktskonstanten:

Substanz	Formel	Siedepunkt	Konstante aus Siede- versuchen	Konstante berechnet nach ARRHENIUS- BECKMANN $\frac{0.02 T^2}{w}$
Chlor	Cl_2	33.6°	17.1	16.5
Schwefelchlorür . .	S_2Cl_2	$138-139^\circ$	50	—
Zinntetrachlorid . .	$SnCl_4$	114.5°	94.3	98.11
Arsentrichlorid . .	$AsCl_3$	$129.5-130^\circ$	72	70.86
Phosphortrichlorid .	PCl_3	$74.5-75^\circ$	46.6	47.18

b) Gefrierpunktskonstante:

Substanz	Formel	Gefrierpunkt	Konstante aus Gefrierversuchen	Konstante berechnet nach ARRHENIUS-BECKMANN $\frac{0.02 T^2}{w}$
Brom	Br_2	-7.32°	96.7	96.6

Zusammenfassung.

1. Aluminiumbromid besitzt in gefrierendem wie siedendem Brom das Molekül $= \text{Al}_2\text{Br}_6$.

2. In Brom löst sich Schwefel zu Molekülen $= \text{S}_2\text{Br}_2$, Schwefelchlorür zu Molekülen S_2Cl_2 .

3. Schwefel gibt beim Lösen in flüssigem Chlor zunächst Moleküle $= \text{S}_8$, die aber allmählich Schwefelchlorür $= \text{S}_2\text{Cl}_2$ bilden.

4. Schwefelchlorür zeigt beim Lösen in siedendem Chlor ($\text{Sp} = -33.6$) hellgelbe Färbung und das Molekül $= \text{S}_2\text{Cl}_2$. Erst bei höherer Temperatur bildet sich rotbraunes SCl_2 .

5. Schwefeldichlorid gibt in siedendem Chlor Moleküle $= \text{SCl}_2$, wodurch deren Existenz erwiesen wird.

6. Schwefelchlorür lieferte bei Versuchen mit Schwefel und Selen in verdünnten Lösungen auf Einzelatome deutende Werte.

7. Wird in SnCl_4 , AsCl_3 , PCl_3 , SbCl_3 , als Lösungsmittel ebullioskopisch das Molekül von SnJ_4 , SbJ_3 , AsJ_3 bestimmt, so ergeben sich entsprechende Anomalien, wie sie andere Forscher bei kryoskopischen Versuchen beobachteten. Die zu kleinen Werte dürften außer auf Dissoziationen auf chemischen Umsetzungen beruhen.

8. In AsCl_3 und SbCl_3 lieferte As_4O_6 ebenfalls anomal kleine Molekulargewichte.

9. In SnCl_4 und AsCl_3 liefert Schwefel normale Moleküle $= \text{S}_8$.

Leipzig, 25. Juli 1906.

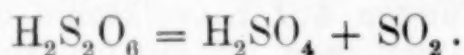
Bei der Redaktion eingegangen am 4. August 1906.

Die Analyse von Dithionsäure und von Dithionaten.

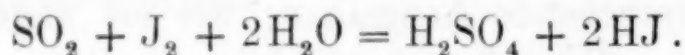
Von

R. HARMAN ASHLEY.¹

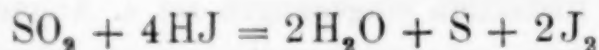
Nach der von DYMOND und HUGHES² benutzten Analyse-methode für die Untersuchung von Kaliumdithionat, welches von diesen Chemikern als Produkt der Einwirkung von Kaliumperman-ganat auf Schwefeldioxyd erhalten wurde, wird eine gewogene Menge von Dithionat in Wasser gelöst, die Lösung in eine zum Teil eva-kuierte geschlossene Flasche mit Chlorwasserstoffsäure gebracht und nach dem Erhitzen das Schwefeldioxyd mit Jod titriert. Bei der Einwirkung der Salzsäure findet Zersetzung nach den folgenden Gleichungen statt.



Das gebildete Schwefeldioxyd wird berechnet nach der Gleichung



Es ist jedoch zu bemerken, daß das Verfahren von DYMOND und HUGHES, wobei Jod in die Lösung von Schwefeldioxyd ein-geführt wird, schon lange von FINKENER³ bemängelt worden war und durch die von FINKENER vorgeschlagene und von VOLHARD⁴ ausgearbeitete Methode ersetzt wurde, nach welcher man die Lösung von Schwefeldioxyd oder von Sulfit langsam aus einer Bürette in die Jodlösung einfließen läßt, wodurch eine Nebenreaktion nach der Gleichung:



vermieden werden soll.

¹ Aus dem Amer. Journ. of Science ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² Journ. Chem. Soc. 71, 314—318.

³ FINKENER-ROSE, Quant. Analyse, 6. Aufl., S. 837.

⁴ Ann. Chem. Pharm. 242, 94.

Es schien deswegen wünschenswert, die Zersetzung von Dithionaten durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure zu untersuchen unter Bedingungen, welche eine Bestimmung des entwickelten Schwefeldioxyds in der Weise erlaubten, daß er in kleinen Mengen auf überschüssiges Jod einwirkte, in Übereinstimmung mit dem Prinzip des FINKENER-VOLHARDSchen Verfahrens.

Als geeignet für die Untersuchung wurde Baryumdithionat gewählt, das man in der folgenden Weise herstellte. In Wasser suspendiertes Mangandioxyd wurde in einem von schmelzendem Eis umgebenen Gefäß mit Schwefeldioxyd behandelt. Hierauf wurde die Lösung zur Entfernung von Sulfaten und Sulfiten und zur Überführung von Mangandithionat im Baryumdithionat mit überschüssigem Baryumhydroxyd behandelt. Der Überschuss des letzteren konnte durch Einleiten von Kohlensäure entfernt werden, wobei durch Kochen dafür gesorgt wurde, daß etwa gebildetes Baryumbikarbonat zerstört würde. Sodann filtrierte man die Lösung. Das Filtrat von Barymkarbonat enthielt reines Baryumdithionat, welches durch Verdampfen der Lösung in fester Form erhalten wurde.

Das so hergestellte Salz gab alle Reaktionen der Dithionsäure und entsprach in seiner Zusammensetzung der Formel $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Bei der Bestimmung der Zusammensetzung des Salzes kamen zwei Verfahren zur Anwendung. Erstens wurde das Baryum mit Schwefelsäure gefällt und als Baryumsulfat gewogen, zweitens wurde das Salz in einen Platintiegel gebracht und zum Vertreiben des Wassers und Schwefeldioxyds auf dem Gebläse erhitzt, worauf der Rückstand als Baryumsulfat zur Wägung kam.

Beim langsamen Verdampfen soll sich ein Salz der Zusammensetzung $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bilden¹; nach meinen Erfahrungen jedoch hat das Salz, welches beim Verdampfen über der Flamme kristallisiert und das, welches beim Verdunsten der Lösung im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur erhalten wird, die gleiche Zusammensetzung und beide Präparate gaben bei der Analyse Zahlen, die auf die Formel $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bis auf 0.3% der Theorie stimmten.

Die Kristalle von Baryumdithionat sollen effloreszieren. Bei meiner Darstellung konnte ich dies jedoch nicht beobachten, wenn die Kristalle in einem Wägegläschen bei gewöhnlicher Zimmertemperatur aufbewahrt wurden.

Bei der Untersuchung der Zersetzung von Baryumdithionat

¹ WATTS Dict. 4, 696.

unter Einwirkung von Salzsäure wurden die Kristalle ausgewogen und in eine mit angeschmolzenem Scheidetrichter versehene Voitflasche gebracht, deren Auslaß mit einer DREXELSchen Vorlage verbunden war, die eine bekannte Menge Jodlösung von bekanntem Gehalt enthielt. Der Auslaß der Vorlage war mit einer Kugelhöhre versehen, die eine Lösung von Kaliumjodid enthielt. Zuerst liefs man Wasser in die Voitflasche durch den Scheidetrichter eintreten und löste das Salz durch Erhitzen. Sodann liefs man durch den Scheidetrichter Säure einfließen und kochte das Ganze, wobei ein Strom von Kohlendioxyd benutzt wurde, um das Schwefeldioxyd in das Jod hineinzutreiben. Von Zeit zu Zeit fügte man durch den Scheidetrichter Chlorwasserstoffsäure hinzu, um das Volumen der Flüssigkeit und die Konzentration der Säure auf gleicher Höhe zu halten. Nachdem die Operation die angegebene Zeit gedauert hatte, wurde der Apparat auseinandergenommen und das verbliebene Jod mit Natriumthiosulfat und Stärke als Indikator zurücktitriert. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Zersetzung von Baryumdithionat durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure.

Nr.	Angewandt S_2O_5 in g	Jodwert d. angew. S_2O_5 in g	Angewandtes Jod in g	Jodwert des verbrauchten $Na_2S_2O_5$ in g	Gefunden S_2O_5 in g	Fehler, bez. auf Jod in g	Fehler, bez. auf S_2O_5 in g	Zeit in Minuten
1	0.0854	0.1898	0.5721	0.3782	0.0872	+0.0041	+0.0018	90
2	0.1298	0.2885	0.5846	0.2920	0.1316	+0.0041	+0.0018	90
3	0.1429	0.3177	0.5778	0.2607	0.1426	-0.0006	-0.0003	45
4	0.1042	0.2317	0.5765	0.3468	0.1033	-0.0020	-0.0009	60
5	0.1031	0.2293	0.5884	0.3557	0.1047	+0.0034	+0.0016	60
6	0.0704	0.1564	0.5751	0.4228	0.0685	-0.0041	-0.0019	60
7	0.0778	0.1729	0.6194	0.4637	0.0700	-0.0172	-0.0078	60
8	0.1043	0.2319	0.5726	0.3895	0.1048	+0.0012	+0.0005	30
9	0.1043	0.2319	0.5892	0.3548	0.1054	+0.0025	+0.0011	60
10	0.1042	0.2317	0.6110	0.3849	0.1017	-0.0056	-0.0025	105

Die Unregelmäßigkeit dieser Zahlen ist begreiflicherweise auf eine oder mehrere von den folgenden drei Ursachen zurückzuführen. Erstens ist vielleicht die Zersetzung der Dithionsäure nicht vollständig, was möglicherweise aus der Tatsache folgt, daß bei Versuch 10 nach $1\frac{3}{4}$ stündigem Kochen der Flüssigkeit und Abfiltrieren des Baryumsulfats bei Zusatz von Schwefelsäure wieder eine Fällung

von Baryumsulfat eintrat. Zweitens kann ein Teil des Schwefeldioxyds in der Vorlage sich der Absorption entziehen, wenn der Kohlendioxydstrom zu schnell durchgeleitet wird. Drittens wird durch Konzentration der Chlorwasserstoffsäure in der Vorlage, wie bekannt ist, die Titration des zurückbleibenden Jods durch Natriumthiosulfat weniger genau und die Jodstärke als Indikator ist weniger empfindlich.

Um die Ansammlung der Säure in der Vorlage auszuschalten, wurde bei den folgenden Versuchen an Stelle der Chlorwasserstoffsäure in der Voitflasche Schwefelsäure verwendet. Man brachte eine gewogene Menge von Baryumdithionat in die Voitflasche, löste das Salz in Wasser, liefs durch den Scheidetrichter Schwefelsäure eintreten und kochte das Gemisch, wobei das entweichende Schwefeldioxyd in der DREXELSchen Vorlage aufgefangen wurde, die wie vorher mit einer Kugelhöhre mit Jodkaliumlösung versehen war. Ein langsamer Strom von Kohlendioxyd strich während der Operation durch den Apparat, um das Schwefeldioxyd in das Jod zu treiben und das Zurücksteigen der Flüssigkeit zu verhindern. Wenn das Kochen solange fortgesetzt war, daß Schwefelsäuredämpfe auftraten, wurde die Operation unterbrochen und das verbleibende Jod mit Natriumthiosulfat bestimmt, wobei Stärke als Indikator angewendet wurde. — Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 2.

Zersetzung von Baryumdithionat durch Kochen mit Schwefelsäure.

Nr.	Angewandt S_2O_5 in g.	Jodwert des S_2O_5 in g.	Angewandt Jod in g.	Jodwert des verbrauchten $Na_2S_2O_3$ in g.	Gefunden S_2O_5 in g.	Fehler, bez. auf Jod in g.	Fehler, bez. auf S_2O_5 in g.	Zeit in Minuten
1	0.1039	0.2310	0.5759	0.3435	0.1045	+0.0014	+0.0006	20
2	0.1046	0.2326	0.5708	0.3372	0.1051	+0.0010	+0.0005	28
3	0.1039	0.2311	0.5740	0.3435	0.1037	-0.0006	-0.0002	34
4	0.1033	0.2297	0.5701	0.3387	0.1041	+0.0017	+0.0008	45
5	0.1721	0.3827	0.5712	0.1876	0.1726	+0.0009	+0.0005	35
6	0.1719	0.3820	0.5702	0.1894	0.1713	-0.0012	-0.0006	50
7	0.1726	0.3838	0.5734	0.1898	0.1726	-0.0002	0.0000	12
8	0.1724	0.3832	0.5727	0.1885	0.1728	+0.0010	+0.0004	10
9	0.1721	0.3826	0.3727	0.1886	0.1728	+0.0015	+0.0007	10
10	0.0692	0.1539	0.3130	0.1599	0.0689	-0.0008	-0.0003	12
11	0.0350	0.0777	0.3109	0.2323	0.0354	+0.0009	+0.0004	4
12	0.2061	0.4582	0.6205	0.1632	0.2057	-0.0009	-0.0004	15
13	0.2402	0.5340	0.6215	0.0862	0.2408	+0.0013	+0.0006	15

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß Dithionsäure durch Kochen mit Schwefelsäure und Auffangen des freigemachten Schwefeldioxyds bestimmt werden kann, während die Resultate bei Anwendung von Salzsäure durchaus nicht zufriedenstellend sind.

Drei Gründe sind vorhanden, die bei diesem Verfahren die Schwefelsäure gegenüber der Salzsäure überlegen erscheinen lassen.

1. Wenn Schwefelsäure zur Lösung von Baryumdithionat hinzugefügt wird, fällt Baryumsulfat aus und Dithionsäure bleibt frei zurück, wobei die Reaktion sofort bis zu Ende verläuft, weil das Baryumsulfat aus dem System entfernt wird. Bei Anwendung von Chlorwasserstoff würde die Dithionsäure nur durch eine allmähliche Änderung der Gleichgewichtsbedingungen vollständig frei gemacht werden.

2. Wenn die Lösung von Schwefelsäure gekocht wird, so geht das Wasser fort, die Konzentration der Lösung nimmt zu und man kann so hohe Temperaturen erreichen, daß die Schwefelsäure zu rauchen beginnt.

Unter diesen Bedingungen verläuft die Zersetzung der Dithionsäure schnell und vollständig und die erforderliche Zeit hängt von der ursprünglichen Verdünnung der Lösung ab. Bei dem Versuch 11 war die Bestimmung in 4 Minuten beendet.

3. Es destillieren keine merklichen Säuremengen aus der Voitflasche in die Vorlage mit Jod über, so daß eine Störung der Rücktitration mit Natriumthiosulfat nicht eintreten kann, weil die einzige vorhandene Säure die durch Oxydation des Schwefeldioxyds erzeugte Schwefelsäure ist. Unter diesen Umständen besitzt die Stärke als Indikator ihre volle Schärfe, was nicht der Fall ist bei Anwendung von Chlorwasserstoffsäure.

The Kent Chemical Laboratory of Yale Univ., New Haven, Conn., U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. August 1906.

Die Hydrolyse der Salze von Eisen, Chrom, Zinn, Kobalt, Nickel und Zink in Gegenwart von Jodiden und Jodaten.

Von

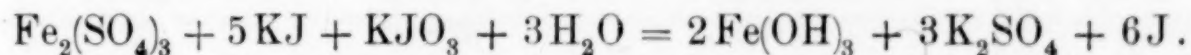
SETH E. MOODY.¹

Mit 1 Figur im Text.

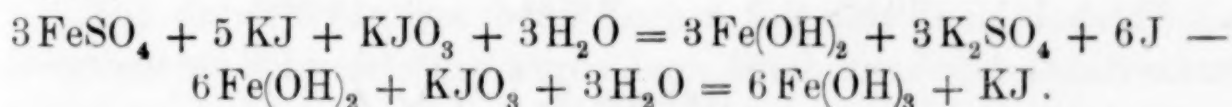
Eisen.

In einer früheren Mitteilung² ist gezeigt worden, daß die Einwirkung eines Gemisches von Kaliumjodid und Kaliumjodat auf Aluminiumchlorid und Aluminiumsulfat als Basis für die jodometrische Bestimmung des Aluminiums dienen kann.

Ebenso wie die Salze des Aluminiums in Gegenwart des Jodid-Jodatgemisches unter Bildung von Jod hydrolysiert werden, geht die Reaktion auch bei allen Eisensalzen vor sich. Sie entspricht beim Ferrisulfat ganz der Hydrolyse von Aluminiumchlorid und Aluminiumsulfat, welche bereits besprochen ist.



Die Hydrolyse von Ferrosulfat wird von Oxydation des Ferrohxyds auf Kosten des Jodats begleitet, wie folgende Gleichungen zeigen.

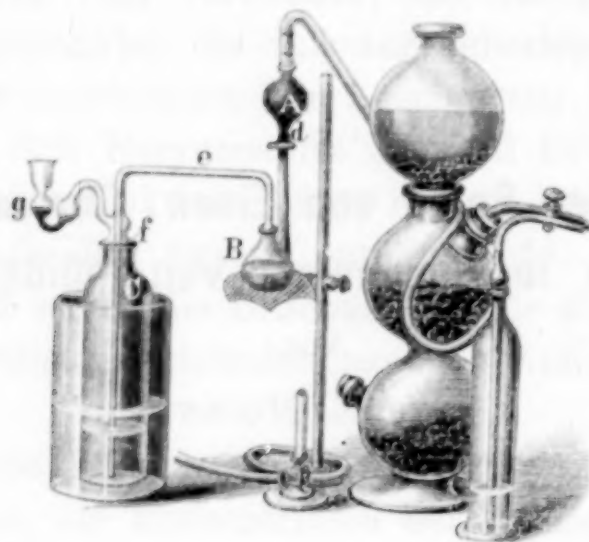


Das abgeschiedene Jod ist ein genaues Maß dieser Hydrolyse wie beim Aluminium. Seine Menge lernt man durch Titration mit Natriumthiosulfat kennen.

¹ Aus dem Amer. Journ. of Science (Sill.) ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² Amer. Journ. of Science (Sill.) 20 (1905), 181.

Bei den ausgeführten Versuchen wurde eine etwa $\frac{1}{10}$ n.-Lösung Ferrosulfat angewendet. Ihr Wirkungswert wurde mit Kaliumpermanganat ermittelt, wie Tab. 1 zeigt. Von dieser Lösung liefs ich 25 ccm aus einer Bürette in eine Voitflasche einfließen, fügte



das Jodid-Jodatgemisch hinzu und kochte das Ganze 30 Minuten im Wasserstoffstrom, um das Jod in die Vorlage, eine DREXELSche Flasche mit Kaliumjodid überzutreiben, wo es durch eine bekannte Lösung von Natriumthiosulfat bestimmt wurde. Tab. 2 enthält die Ergebnisse dieser Versuche.

Tabelle 1.

FeSO_4 in ccm	$\text{K}_2\text{Mn}_2\text{O}_8$ in ccm	Fe in g	Jod-Äquivalent in g	
25	10.60	0.0734	0.3326	Mittel 0.3322
25	10.60	0.0734	0.3326	
25	10.57	0.0732	0.3317	
25	10.58	0.0733	0.3320	
25	10.59	0.0734	0.3323	

Tabelle 2.

FeSO_4 in ccm	KJ in g	KJO_3 in ccm	Zeit in Min.	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in ccm	Ber. Jod in g	Differenz in g
25	1.0	15	30	26.67	0.3324	+0.0002
25	1.0	15	30	26.68	0.3325	+0.0003
25	1.0	15	30	26.65	0.3321	-0.0001
25	1.0	15	30	26.67	0.3324	+0.0002
25	1.0	15	30	26.66	0.3323	+0.0001

Es ergibt sich also, daß die Hydrolyse von Ferrosulfat in Gegenwart von Jodid-Jodatgemisch vollständig ist und das freigemachte Jod ein exaktes Maß für die Menge des vorhandenen SO_4 -Ions und des Eisens im Ferrosulfat von theoretischer Zusammensetzung ist.

Chrom.

Weiterhin wurde Chromsulfat in Form seines Alauns untersucht. Der Gehalt der Lösung wurde festgestellt durch Fällung mit Ammoniak und Glühen des Chromhydroxyds bis zur Gewichtskonstanz. Zum Vergleich wurden andere Teile der Lösung mit dem Jodid-Jodatgemisch eine halbe Stunde lang in einem ERLÉNMEYER-Kolben zur Austreibung des Jods gekocht. Zur Aufnahme der letzten Jodspuren wurden einige Tropfen Natriumthiosulfatlösung hinzugefügt, wodurch vollständige Hydrolyse sichergestellt war. Den Niederschlag filtrierte ich auf Asbest ab, wusch ihn mit kochendem Wasser aus und erhitze bis zur Gewichtskonstanz. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 3.

Cr. N/10 Chromalaun in ccm	Fällungsmittel		Mittel d. ganzen Reihe in g
	Ammoniak Cr_2O_3 gef. in g	Jodid-Jodatgemisch Cr_2O_3 gef. in g	
25	0.0643	0.0638	} 0.0642
25	0.0638	0.0645	
25	0.0646	0.0641	
25	0.0641	0.0640	
25	0.0644	0.0643	

Die durch Hydrolyse beim Kochen mit dem Jodid-Jodatgemisch freigemachte Schwefelsäure wurde dann durch die Jodid-Jodatreaktion bestimmt, indem 1 g Kaliumjodid in 10 ccm einer Kaliumjodatlösung (30 g im Liter) aufgelöst und zum Chromalaun in der Voitflasche hinzugefügt wurden. Das Gemisch wurde 30 Minuten in einem Wasserstoffstrom gekocht, um das freigemachte Jod in die DREXELsche Flasche, die 3 g Kaliumjodid in Wasser enthielt, überzutreiben. Das Jod in der Vorlage wurde wie bei den früheren Versuchen mit Natriumthiosulfat bestimmt. Daß die Hydrolyse des Sulfats vollständig war, ergab sich beim Auflösen des gewaschenen Nieder-

schlages in Salpetersäure und Prüfen der Reaktion mit Baryumchlorid, wobei kein Baryumsulfat abgeschieden wurde.

Tabelle 4.

Cr. N/10 Chromalaun- lösg. in ccm	Zeit in Minuten	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in ccm	Jod in g	Cr_2O_3 , entspr. d. SO_3 - Äquiv. d. freigemacht. Jodes in g	Übersch. von Cr_2O_3 (basisch) in g
25	30	23.50	0.2915	0.0583	0.0059
25	30	23.45	0.2908	0.0582	0.0060
25	30	23.40	0.2902	0.0580	0.0062
25	30	23.45	0.2008	0.0582	0.0060
25	30	23.44	0.2907	0.0581	0.0061

Die Tatsache, daß in dem Alaun mehr Chromoxyd vorhanden ist, als dem nach der Jodid-Jodatmethode bestimmten Sulfatrest bei vollständiger Hydrolyse des Salzes entspricht, zeigt, daß dieses Präparat, wie manche käuflichen Salze, basisch ist.

Zinn.

Bei den Versuchen mit Zinnsalzen besteht die Schwierigkeit darin, ein Salz bestimmter Zusammensetzung aufzufinden, das man als Ausgangsmaterial verwenden kann. Es wurde das Doppelsalz von Stannichlorid und Kaliumchlorid als geeignet für die Feststellung des Charakters der Hydrolyse von Stannichlorid gewählt. Dieses Salz erhielten wir durch Zusatz von Stannichlorid zu einer kalten gesättigten Lösung von Kaliumchlorid. Das Produkt wurde filtriert, gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Den Zinngehalt dieses Salzes fanden wir durch Fällen der Zinnsäure mit dem Jodid-Jodatgemisch, Glühen und Wägen des so erhaltenen Stannioxyds. Die Ergebnisse dieser Versuche finden sich in Tab. 5.

Tabelle 5.

$\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{KCl}$ in g	KJ in g	KJO_3 in ccm	SnO_2 , gefällt in g	Mittel d. ganzen Reihe in g
0.25	1.0	15	0.0926	0.0931
0.25	1.0	15	0.0933	
0.25	1.0	15	0.0937	
0.25	1.0	15	0.0929	
0.25	1.0	15	0.0932	
0.25	1.0	15	0.0930	
0.25	1.0	15	0.0934	
0.25	1.0	15	0.0931	

Teile dieses Salzes wurden mit dem Jodid-Jodatgemisch in die Voitflasche gebracht und das Gemisch 40 Minuten im Wasserstoffstrom gekocht, zur Überführung des Jods in die mit Kaliumjodid gefüllte Drexelflasche. Das freigemachte Jod wurde mit einer $\frac{1}{10}$ n.-Lösung von Natriumthiosulfat titriert, die Resultate sind unter A in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Bereits bei Zusatz des Jodid-Jodatgemisches wird auch schon ohne Kochen eine Menge Jod freigemacht, und um zu sehen, bis zu welcher Grenze die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht, führten wir eine Reihe von Versuchen aus, bei denen das Jod sogleich mit Natriumthiosulfat entfernt wurde und die Lösung sodann nach zweistündigem Stehen mit Natriumthiosulfat titriert wurde, so daß die Gesamtmenge des letzteren ein Maß für das bei der Reaktion freigemachte Jod und für das vorhandene Zinn ist. Die Resultate sind unter B in der folgenden Tabelle verzeichnet.

Tabelle 6.

SnCl ₄ 2KCl in g	KJ in g	KJO ₃ in ccm	Zeit in Minut.	Cr. N/10- Na ₂ S ₂ O ₅ in ccm	J in g	Ber. SnO ₂ in g	Gef. SnO ₂ in g	Differ. in g
A								
0.25	1.0	15	40	24.37	0.3137	0.0932	0.0931	+0.0002
0.25	1.0	15	40	24.36	0.3135	0.0933	0.0931	+0.0002
0.25	1.0	15	40	24.32	0.3130	0.0932	0.0931	+0.0001
0.25	1.0	15	40	24.33	0.3132	0.0932	0.0931	+0.0001
0.25	1.0	15	40	24.36	0.3135	0.0933	0.0931	+0.0002
0.25	1.0	15	40	24.35	0.3134	0.0933	0.0931	+0.0002
0.25	1.0	15	40	24.34	0.3133	0.0932	0.0931	+0.0001
0.25	1.0	15	40	24.36	0.3135	0.0933	0.0931	+0.0002
B								
0.25	1.0	15	120	24.37	0.3137	0.0933	0.0931	+0.0002
0.25	1.0	15	120	24.35	0.3134	0.0933	0.0931	+0.0002
0.25	1.0	15	120	24.34	0.3133	0.0932	0.0931	+0.0001
0.25	1.0	15	120	24.28	0.3125	0.0930	0.0931	-0.0001
0.25	1.0	15	120	24.31	0.3130	0.0931	0.0931	±0.0000
0.25	1.0	15	120	24.32	0.3130	0.0932	0.0931	+0.0001
0.25	1.0	15	120	24.34	0.3133	0.0932	0.0931	+0.0001
0.25	1.0	15	120	24.33	0.3132	0.0932	0.0931	+0.0001

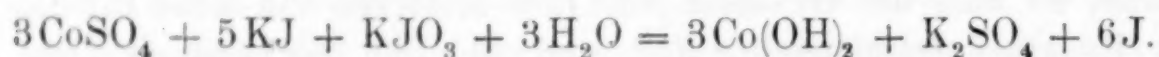
Die Ergebnisse unter A zeigen, daß Stannichlorid in Gegenwart des Jodid-Jodatgemisches vollständig hydrolysiert wird und daß

das beim Kochen frei gemachte Jod ein Mafs für das vorhandene Zinn abgibt.

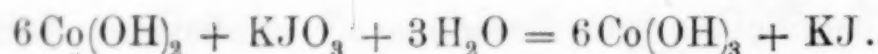
Die Zahlen unter B lassen erkennen, dafs bei gewöhnlicher Zimmertemperatur gleichfalls vollständige Hydrolyse eintritt, wenn man das zuerst freigemachte Jod aus der Reaktionssphäre entfernt und das Gemisch 2 Stunden vor der Endtitration stehen läfst.

Kobalt.

Wird Kobaltsulfat längere Zeit mit dem Jodid-Jodatgemisch gekocht, so wird es unter Abscheidung von Jod in solchem Mafse hydrolysiert, dafs die folgende Gleichung den Charakter der anfänglichen Reaktion wiedergibt.



Unter den Versuchsbedingungen ist Kaliumjodat im Überschuß vorhanden und übt auf Kobaltohydroxyd einen oxydierenden Einfluß aus, indem sich schwarzes Kobaltihydroxyd auf folgende Weise bildet.



Nach Filtration und Waschen des Niederschlages und Auflösen in Salpetersäure konnte kein Niederschlag mit Baryumchlorid in dieser Lösung erhalten werden, woraus sich ergibt, dafs die Hydrolyse vollständig verläuft.

Den Gehalt meiner Lösung fand ich durch Elektrolyse mit einem rotierenden Platintiegel als Kathode, wobei 3 g Ammoniumsulfat für 25 ccm der mit 25 ccm verdünnten Kobaltsulfatlösung verwendet, und während 30 Minuten mit 1 Ampère elektrolysiert wurde. Folgendes sind die Ergebnisse.

Tabelle 7.

CoSO_4 in ccm	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in g	Zeit in Min.	Co in g	SO_3 in g	J in g	Mittel d. ganzen Reihe in g
25	3	30	0.0528	0.0710	0.2250	0.2242
25	3	30	0.0525	0.0706	0.2237	
25	3	30	0.0524	0.0705	0.2234	
25	3	30	0.0527	0.0709	0.2247	
25	3	30	0.0526	0.0707	0.2240	
25	3	30	0.0527	0.0709	0.2247	

Als wir abgemessene Mengen von Kobaltsulfat mit Kaliumjodid und Kaliumjodat im Wasserstoffstrom erhitzten und das Jod in einer mit Jodkalium beschickten DREXELSchen Flasche auffingen, ergaben sich die folgenden Werte:

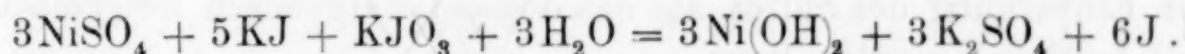
Tabelle 8.

CoSO ₄ in ccm	KJ in g	KJO ₃ in ccm	Zeit in Stunden	Cr. N/10- Na ₂ S ₂ O ₃ in ccm	Ber. Jodwert in g	Jodwert des angewandt. CoSO ₄ in g	Differenz in g
25	1.0	15	4	17.80	0.2244	0.2242	+0.0002
25	1.0	15	3½	17.78	0.2242	0.2242	±0.0000
25	1.0	15	3½	17.75	0.2238	0.2242	-0.0004
25	1.0	15	4	17.79	0.2243	0.2242	+0.0001
25	1.0	15	4	17.79	0.2243	0.2242	+0.0001
25	1.0	15	4	17.78	0.2242	0.2242	±0.0000

Zu bemerken ist, daß der durch Einwirkung des Jodid-Jodatgemisches auf die Kobaltsulfatproben erhaltene Jodwert dem Jodäquivalent des elektrolytisch bestimmten Kobalts sehr nahe kommt, woraus sich ergibt, daß er ein genaues Maß des Kobalts im vollständig hydrolysierten Kobaltsulfat von richtiger Zusammensetzung ist. —

Nickel.

Nickelsulfat wird ebenso wie das Kobaltsalz in Gegenwart des Jodid-Jodatgemisches nach beträchtlicher Zeit hydrolysiert und liefert dabei Jod, das ebenso aufgefangen und bestimmt werden kann und dann als Maß für das vorhandene Nickel dient. Das bei der Reaktion gebildete Nickelhydroxyd bleibt zurück, wird jedoch nicht von Kaliumjodat in neutraler Lösung oxydiert und demnach enthält die folgende Gleichung die Endprodukte der Reaktion.



Den Gehalt der untersuchten Lösung erhielten wir durch Elektrolyse. Zu 25 ccm Nickelsulfatlösung in einem Gefäß von entsprechender Größe wurde dieselbe Menge Wasser und 3 g Ammoniumsulfat hinzugefügt, worauf durch einen Strom von 1 Ampère das Nickel in 30 Minuten auf einem rotierenden Platintiegel niedergeschlagen wurde.

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle enthalten:

Tabelle 9.

NiSO ₄ in ccm	(NH ₄) ₂ SO ₄ in g	Zeit in Min.	Ni in g	SO ₃ in g	J in g	Mittel d. ganzen Reihe in g
25	3	30	0.0520	0.0709	0.2246	0.2255
25	3	30	0.0523	0.0713	0.2260	
25	3	30	0.0521	0.0711	0.2252	
25	3	30	0.0523	0.0713	0.2260	
25	3	30	0.0522	0.0712	0.2255	

25 ccm der Nickelsulfatlösung wurden aus einer Bürette in eine Voitflasche gebracht und mit einer Lösung von 1 g Kaliumjodid in 15 ccm Kaliumjodatlösung (3 g im Liter) versetzt. Nach 3stündigem Erhitzen im Wasserstoffstrom, welcher das freigemachte Jod in die mit 3 g Kaliumjodid und Wasser beschickte Drexelflasche über treiben sollte, wurde das Jod mit Natriumthiosulfat und Stärke titriert. Folgendes sind die Ergebnisse:

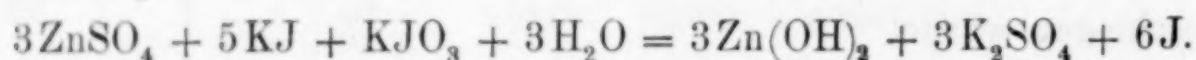
Tabelle 10.

NiSO ₄ in ccm	KJ in g	KJO ₃ in ccm	Zeit in Stunden	Cr. N/10- Na ₂ S ₂ O ₃ in ccm	Ber. J in g	Jodwert d. NiSO ₄ in g	Differenz in g
25	1.0	15	3	17.87	0.2254	0.2255	-0.0001
25	1.0	15	3	17.88	0.2256	0.2255	+0.0001
25	1.0	15	3	17.84	0.2250	0.2255	-0.0005
25	1.0	15	3	17.87	0.2254	0.2255	-0.0001
25	1.0	15	3	17.83	0.2249	0.2255	-0.0006

Es zeigt sich also, daß Nickelsulfat in Gegenwart des Jodid-Jodatgemisches vollkommen hydrolysiert wird, und daß das Nickel aus Nickelsulfat der theoretischen Zusammensetzung durch das bei der Einwirkung des Salzes auf das Jodid-Jodatgemisch freigemachte Jod bestimmt werden kann.

Zink.

Zinksulfat wird in Gegenwart des Jodid-Jodatgemisches hydrolysiert und die Reaktion verläuft vermutlich nach der folgenden Gleichung:



Es wurde von Zinksulfat eine Lösung hergestellt, die 20 g des Salzes im Liter enthielt. Ihren Gehalt fanden wir aus dem elektrolytisch gefällten Zink und aus dem Gewicht des durch Baryumchlorid ausgefällten Baryumsulfats.

Bei der Elektrolyse wurden 25 ccm für jede Bestimmung aus einer Bürette in ein Becherglas passender Gröfse gebracht, 3 g Natriumacetat und 1 ccm Essigsäure hinzugefügt und die Lösung unter Anwendung eines rotierenden Platintiegels als Kathode 30 Minuten lang mit 1 Ampère elektrolysiert, worauf der Niederschlag mit Wasser und Alkohol gewaschen, getrocknet und gewogen wurde.

Die Zahlen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 11.

Zink-sulfat in ccm	Natrium- acetat in g	Essig- säure in ccm	Strom- stärke in Amp.	Zeit in Minut.	Zink in g	Äquivalent des SO_3 in g
25	3	1.0	1.0	30	0.1153	0.1413
25	3	1.0	1.0	30	0.1146	0.1405
25	3	1.0	1.0	30	0.1149	0.1408
25	3	1.0	1.0	30	0.1147	0.1406

Die ganze Reihe gibt als Mittel 0.1408 g SO_3 als Äquivalent des Zinks.

Den Gehalt an Schwefelsäuren fanden wir durch Fällung mit Baryumchlorid als Baryumsulfat. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle enthalten:

Tabelle 12.

Zinksulfat in ccm	BaCl_2 in ccm	Gef. BaSO_4 in g	SO_2 Äquivalent in g	Mittel der ganzen Reihe in g
25	10	0.4109	0.1408	} 0.1408
25	10	0.4113	0.1410	
25	10	0.4101	0.1406	
25	10	0.4105	0.1407	

Die Bestimmung des Zinks und des Baryumsulfats ergab im Mittel denselben Gehalt an gebundener Schwefelsäure.

Beim Erhitzen der Zinklösung mit einem Gemisch von Kaliumjodid und Kaliumjodat wurde Jod frei, dessen Mengen in der fol-

genden Tabelle nach der Titration mit Natriumthiosulfat zusammengestellt sind.

Tabelle 13.

Zink-sulfat in cem	KJ in g	KJO ₃ in cem	Zeit in Stdh.	Cr. N/10 Na ₂ S ₂ O ₃ in cem	J in g	SO ₃ - Äquival. in g	Mittel der ganzen Reihe in g
25	1.0	15	1/2	27.8	0.3557	0.1123	0.1125
25	1.0	15	1/2	28.0	0.3582	0.1130	
25	1.0	15	3	27.8	0.3557	0.1123	
25	1.0	15	3	27.8	0.3557	0.1123	

Aus diesen Werten ergibt sich, daß die Hydrolyse des Salzes aufhört, bevor alle SO₃-Radikale entfernt sind.

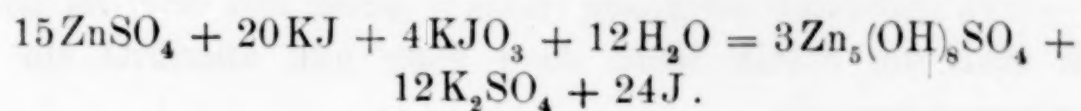
Bei einer anderen Versuchsreihe wurde wieder die Lösung in einem ERLLENMEYER-Kolben mit dem Jodid-Jodatgemisch gekocht, bis alles Jod, welches bei der Reaktion sichtbar frei wurde, ausgetrieben war, worauf der Niederschlag filtriert, gewaschen, in Salpetersäure gelöst und dann mit Baryumchlorid behandelt wurde. Das gefundene Baryumsulfat, das über Asbest abfiltriert, gewaschen, geglüht und gewogen wurde, entsprach fast vollständig der Sulfatmenge, die bei den früheren Versuchen sich der Hydrolyse entzogen hatte.

Tabelle 14.

Zink-sulfat in cem	KJ in g	KJO ₃ in cem	Zeit in Stdh.	BaCl ₂ in cem	Gef. BaSO ₄ in g	SO ₃ - Äquival. in g	Mittel der ganzen Reihe in g
25	1.0	15	3/4	10	0.0817	0.0280	0.0280
25	1.0	15	3/4	10	0.0812	0.0278	
25	1.0	15	3 1/2	10	0.0821	0.0282	
25	1.0	15	3 1/2	10	0.0814	0.0279	

Aus den Ergebnissen der Tab. 12 u. 13 folgt, daß Zinksulfat in Gegenwart von Jodid-Jodatgemisch nicht vollständig hydrolysiert wird; im Mittel geht die Hydrolyse nur bis 80.13 %. Das basische Sulfat enthält 5 Zn auf 1 SO₄ und ist in seiner Zusammensetzung so bestimmt, daß aus dem freigemachten Jod der Zinkgehalt mit Genauigkeit berechnet werden kann.

Die Reaktion der Hydrolyse kann durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden:



Von den verschiedenen erwähnten Metallsulfaten ist Zinksulfat das einzige, welches nicht in Gegenwart des Jodid-Jodatgemisches mehr oder weniger leicht vollständig hydrolysiert wird. —

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. August 1906.

Über eine neue Darstellungsform der wässerigen Lösungen zweier und dreier gleichioniger Salze, reziproker Salzpaare und der van't Hoff'schen Untersuchungen über ozeanische Salzablagerungen.

Von

ERNST JÄNECKE.

Mit 14 Figuren im Text.

Zur bildlichen Darstellung der wässerigen Lösungen zweier gleichioniger Salze M_1S und M_2S bezieht man sich auf Formeln von der Form $1000H_2O; xM_1S; yM_2S$ und trägt die beiden Werte von x und y als Ordinaten in einem rechtwinkligen Achsensystem auf.

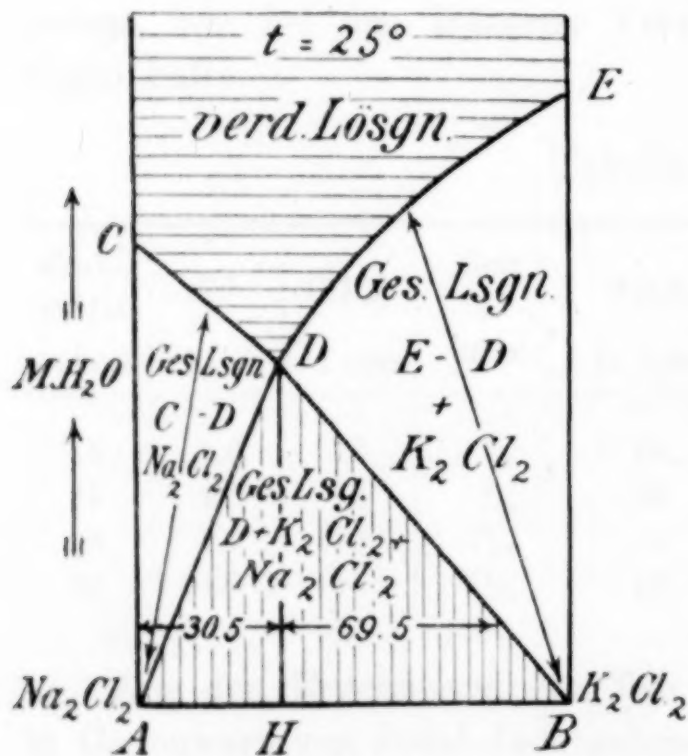


Fig. 1.

Punkte des rechteckigen Flächenraumes oberhalb AB sämtliche Mischungen, welche sich durch Formeln der Art $100 M H_2O; xM_1S; (100 - x) M_2S$ ausdrücken lassen, bildlich dargestellt.

An Stelle der angegebenen kann man eine Formel von der Form $100 M H_2O; xM_1S; (100 - x) M_2S$ setzen. Teilt man also die Strecke $AB = 100$ (s. Fig. 1) im Punkte H im Verhältnis $x : (100 - x)$, so stellen die einzelnen Punkte von AB bei veränderlichem Werte x bekanntlich alle mögliche Mischungen von M_1S und M_2S dar. Wird in H die Zahl M senkrecht bis D abgetragen, indem man eine beliebige Längeneinheit zugrunde legt, so werden durch

Durch diese Darstellung ist erreicht, daß man sämtliche wässerigen Lösungen mit Ausnahme derjenigen Lösung, für welche $M = \infty$ ist (also das reine Wasser) graphisch darstellen kann. Trägt man als Ordinate nun auch noch nicht direkt die Zahl M auf

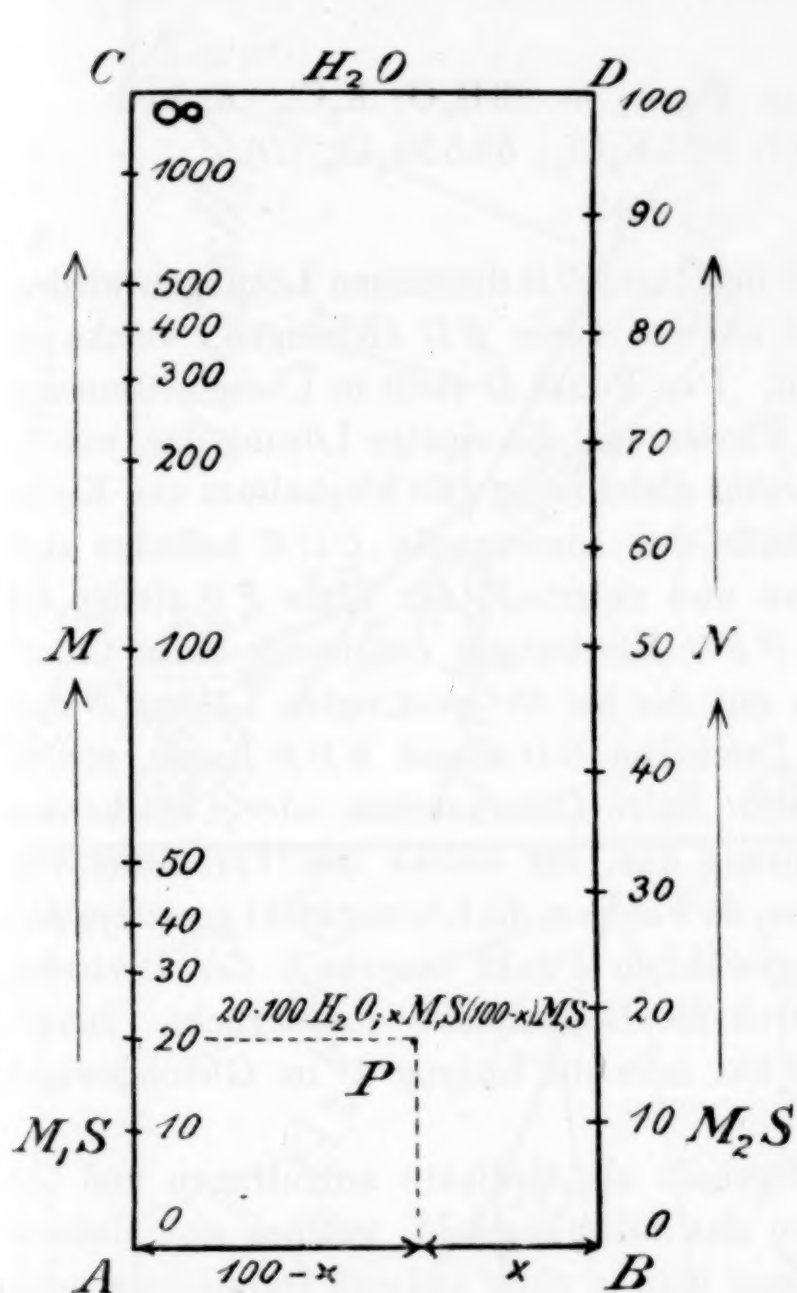


Fig. 2.

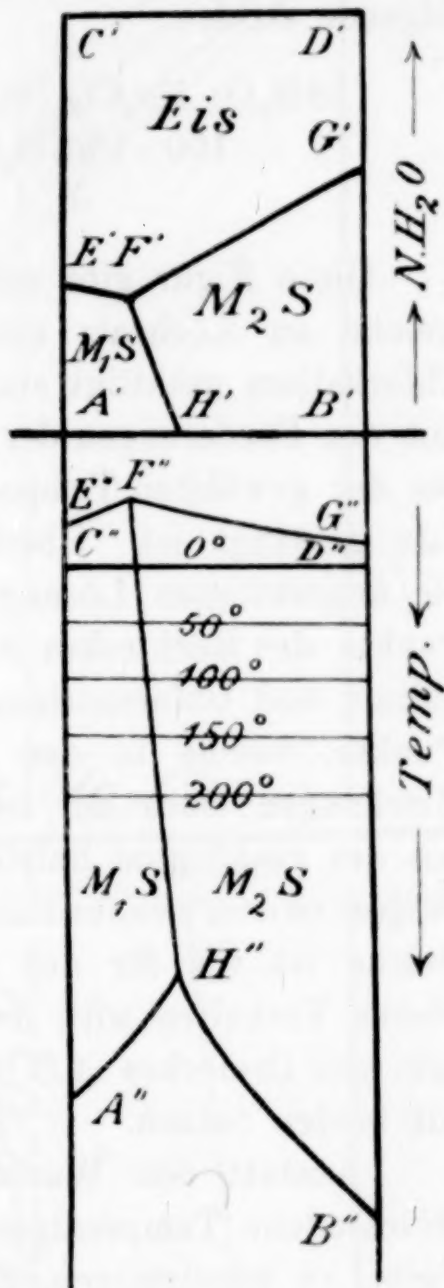
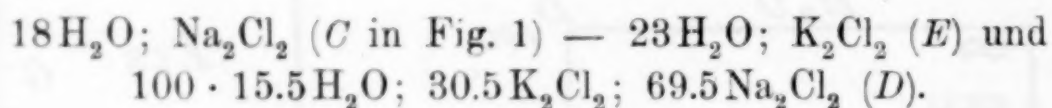


Fig. 3.

sondern eine gewisse Zahl N , welche sich aus dieser nach der Formel $N = \frac{100 M}{100 + M}$ berechnen läßt, so wird für den Fall, daß $M = \infty$ wird, $N = 100$ und man ist imstande, durch ein Rechteck oder Quadrat (s. Fig. 2) mit der Grundlinie $A - B$ sämtliche Mischungen von Wasser und den beiden Salzen graphisch darzustellen. Die Kanten $A - C$ und $B - D$ dieses Rechtecks geben alsdann die wässerigen Lösungen je eines der Salze wieder, während die wässerigen Lösungen von Gemischen durch Punkte innerhalb des Recht-

eckes dargestellt werden. Rechnet man sich nach diesem Schema, um ein Beispiel heranzuziehen, die gesättigten Lösungen von Gemischen von Kochsalz und Chlorkalium mit Wasser um, so erhält man für 25° , wenn x und M auf halbe Moleküle abgerundet werden, folgende Zahlen:



Diese Figur gibt auf der Linie CD diejenigen Lösungen wieder, welche an Kochsalz und auf der Linie ED diejenigen, welche an Chlorkalium gesättigt sind. Der Punkt D stellt in Übereinstimmung mit den Forderungen der Phasenregel die einzige Lösung dar, welche bei der gewählten Temperatur gleichzeitig an Chlorkalium und Kochsalz gesättigt ist. Oberhalb des Linienzuges CDE befinden sich die ungesättigten Lösungen und unterhalb der Linie FG stellen die Punkte des Rechteckes $ABFG$ Mischungen der festen Salze Chlorkalium und Chlornatrium mit der bei 25° gesättigten Lösung D dar. Punkte, welche in den Dreiecken CDA und EDB liegen, stellen Mischungen eines der festen Salze Chlornatrium oder Chlorkalium mit der gesättigten Salzlösung dar, für welche das Verhältnis von Wasser zu dem zweiten Salze, an welchem die Lösung nicht gesättigt, das gleiche ist wie für den gewählten Punkt innerhalb der Dreiecke. Dieses Verhalten wird durch die Doppelpfeile ausgedrückt. Innerhalb des Dreieckes ADB hat man die Lösung D im Gleichgewicht mit beiden Salzen.

Anstatt den Wassergehalt als Ordinate aufzutragen und für verschiedene Temperaturen das Sättigungsbild, welches sich alsdann ergibt, zu konstruieren, kann man in einer anderen Darstellung auch die Temperatur T als Ordinate auftragen und sich unter Bezugnahme auf diese unter Angabe des Wassergehaltes ein anschauliches Bild der Sättigungsverhältnisse zweier Salze mit gleichem Ion machen (s. Fig. 3). Dadurch, daß man die Linie $A - B$, welche die Zusammenstellung darstellt, als Achse nimmt, auf welche man nach oben den Wassergehalt (bezw. die Zahl N) und das dazu gehörige Sättigungsbild konstruiert, und nach unten die Temperatur und das hierzu gehörige Bild zeichnet, ist man imstande, diese beiden für eine gemischte Lösung wichtigsten Faktoren leicht miteinander in Beziehung zu bringen. Die Darstellung setzt sich kontinuierlich bis zu den Schmelzen der Salze und ihrer Mischungen fort.

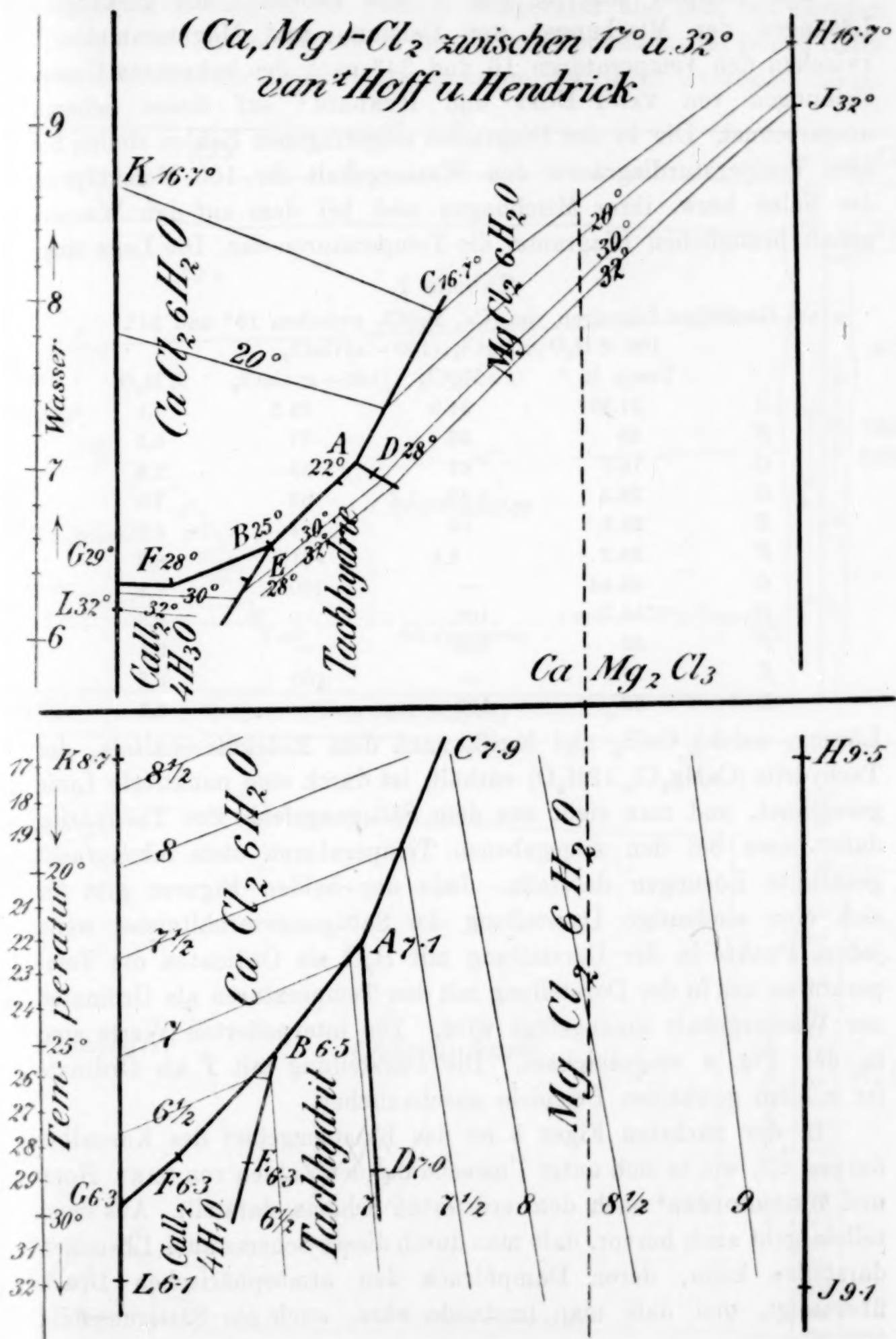


Fig. 4.

Als Beispiel sind in Fig. 4 und Tabelle 1 die gesättigten Lösungen der Mischungen von Calcium- und Magnesiumchlorid zwischen den Temperaturen 16 und 34° nach den bekannten Untersuchungen von VAN'T HOFF und HENDRIK¹ auf dieses Schema umgerechnet. Die in das Diagramm eingetragenen Zahlen stellen bei dem Temperaturdiagramm den Wassergehalt für 100 Molekülproz. der Salze bzw. ihrer Mischungen und bei dem auf den Wassergehalt bezüglichen Diagramm die Temperaturen dar. Die Lage einer

Tabelle 1.

Gesättigte Lösungen von (Ca, Mg)Cl₂ zwischen 16° und 34°.

100 M H₂O; x MgCl₂; (100 - x) CaCl₂.

	Temp. in °	x MgCl ₂	(100 - x) CaCl ₂	M H ₂ O
A	21.95	34.5	65.5	7.1
B	25	23	77	6.5
C	16.7	47	53	7.9
D	28.2	37	63	7.0
E	28.2	19	81	6.3
F	28.2	8.5	91.5	6.3
G	29.44	—	100	6.3
H	16.7	100	—	9.5
I	32	100	—	9.1
K	16.7	—	100	8.7
L	32	100	—	6.1

Lösung, welche CaCl₂ und MgCl₂ nach dem Molekülverhältnis, des Tachydrits (CaMg₂Cl₆·12H₂O) enthält, ist durch eine punktierte Linie gezeichnet, und man sieht aus dem Sättigungsfelde des Tachydrits, daß dieses bei den angegebenen Temperaturen stets inkongruent gesättigte Lösungen darstellt. Jede der beiden Figuren gibt für sich eine eindeutige Darstellung der Sättigungsverhältnisse, wenn jedem Punkte in der Darstellung mit H₂O als Ordinaten die Temperaturen und in der Darstellung mit den Temperaturen als Ordinaten der Wassergehalt hinzugefügt wird. Die interpolierten Werte sind in der Fig. 4 eingezeichnet. Die Darstellung mit T als Ordinate ist in dem gewählten Beispiele anschaulicher.

In der nächsten Figur 5 ist das Existenzgebiet des Karnallits dargestellt, wie es sich unter Umrechnung der Zahlen von VAN'T HOFF und MEIERHOFFER² nach dem erörterten Schema darstellt. Aus demselben geht auch hervor, daß man durch dieses Schema auch Lösungen darstellen kann, deren Dampfdruck den atmosphärischen Druck übersteigt, und daß man imstande wäre, auch ein Sättigungsbild

¹ Sitzungsber. der Akad. der Wissenschaften, Berlin, S. 514.

² Zeitschr. phys. Chem. 1898, 2743; 1899, 3096.

sämtlicher Lösungen, bei höherer Temperatur und dem betreffenden Dampfdruck derselben bis zu den Schmelzpunkten, der reinen Salze von Chlorkalium und Chlormagnesium und ihrer Gemische darzu-

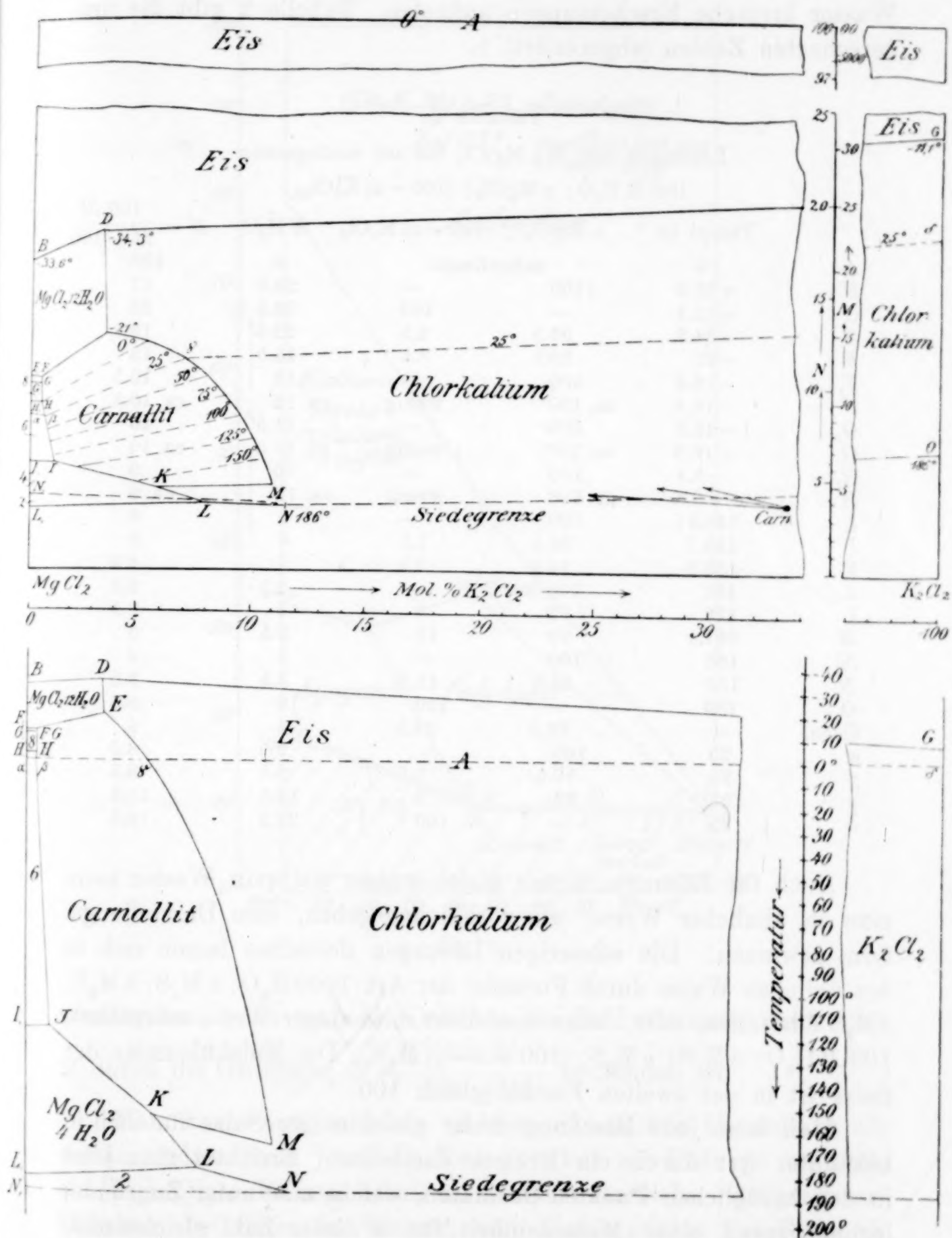


Fig. 5.

stellen. Vorausgesetzt ist hierbei, daß bei höherer Temperatur keine Zersetzung von MgCl_2 durch H_2O erfolgt, und daß die Temperaturen nicht so hoch werden, daß in den Mischungen für das Wasser kritische Erscheinungen auftreten. Tabelle 2 gibt die umgerechneten Zahlen (abgerundet).

Tabelle 2.

Lösungen von $(\text{K}_2, \text{Mg})\text{Cl}_2$ bis zur Siedegrenze.

$100 M \text{H}_2\text{O}; x \text{MgCl}_2; (100 - x) \text{K}_2\text{Cl}_2$.

	Temp. in °	$x \text{MgCl}_2$	$(100 - x) \text{K}_2\text{Cl}_2$	$M \text{H}_2\text{O}$	$N = \frac{100 M}{M + 100}$
A	0	unbestimmt		∞	100
B	-33.6	100	—	20.5	17
C	-11.1	—	100	33.5	25
D	-34.3	96.5	3.5	22.5	18.5
E	-21	96.5	3.5	14.5	13
F ₁	-16.4	100	—	12	10.5
F	-16.6	ca. 100	wenig	ca. 12	ca. 10.5
G ₁	-16.8	100	—	11.5	10
G	-16.9	ca. 100	wenig	ca. 11.5	ca. 10
H ₁	-3.4	100	—	10	9
H	ca. -3.4	ca. 100	wenig	ca. 10	ca. 9
I ₁	116.67	100	—	6	6
I	115.7	98.5	1.5	6	6
K	152.5	94.5	5.5	5	4.5
L ₁	181	100	—	3.5	3.5
L	176	92	8	4	3.5
M	167.5	89	11	5.5	5
N ₁	186	100	—	4	4
N	186	88.5	11.5	3.5	3.5
O	186	—	100	10	9.5
Carn.	—	66.5	33.5	4	4
α	25	100	—	9.5	8.5
β	25	99.5	0.5	9.5	8.5
γ	25	93	7	12.5	11.5
δ	25	—	100	22.5	18.5

Auch für Lösungen dreier gleich-ioniger Salze in Wasser kann man in ähnlicher Weise, wie vorhin angegeben, eine Darstellungsform gewinnen. Die wässerigen Lösungen derselben lassen sich in der üblichen Weise durch Formeln der Art $1000 \text{H}_2\text{O}; a \text{M}_1\text{S}; b \text{M}_2\text{S}; c \text{M}_3\text{S}$ darstellen, oder, wenn man diese in analoger Weise umrechnet, $100 M \text{H}_2\text{O}; x \text{M}_1\text{S}; y \text{M}_2\text{S}; (100 - x - y) \text{M}_3\text{S}$. Die Molekülsumme der Salze ist in der zweiten Formel gleich 100.

Man kann jede Mischung dreier gleichioniger Salze für sich in bekannter Art durch ein Dreieck darstellen. Errichtet man jetzt in den bezüglichen Punkten Ordinaten, welche man unter Zugrundelegung irgend einer Masseneinheit für M dieser Zahl gleichmacht, so erhält man auf diese Weise in einem dreiseitigen Prisma eine

räumliche Darstellung sämtlicher Mischungen dreier gleichioniger Salze mit Wasser. Auch diejenige Lösung, welche gar kein Salz mehr enthält (also das reine Wasser) läßt sich in der Darstellung

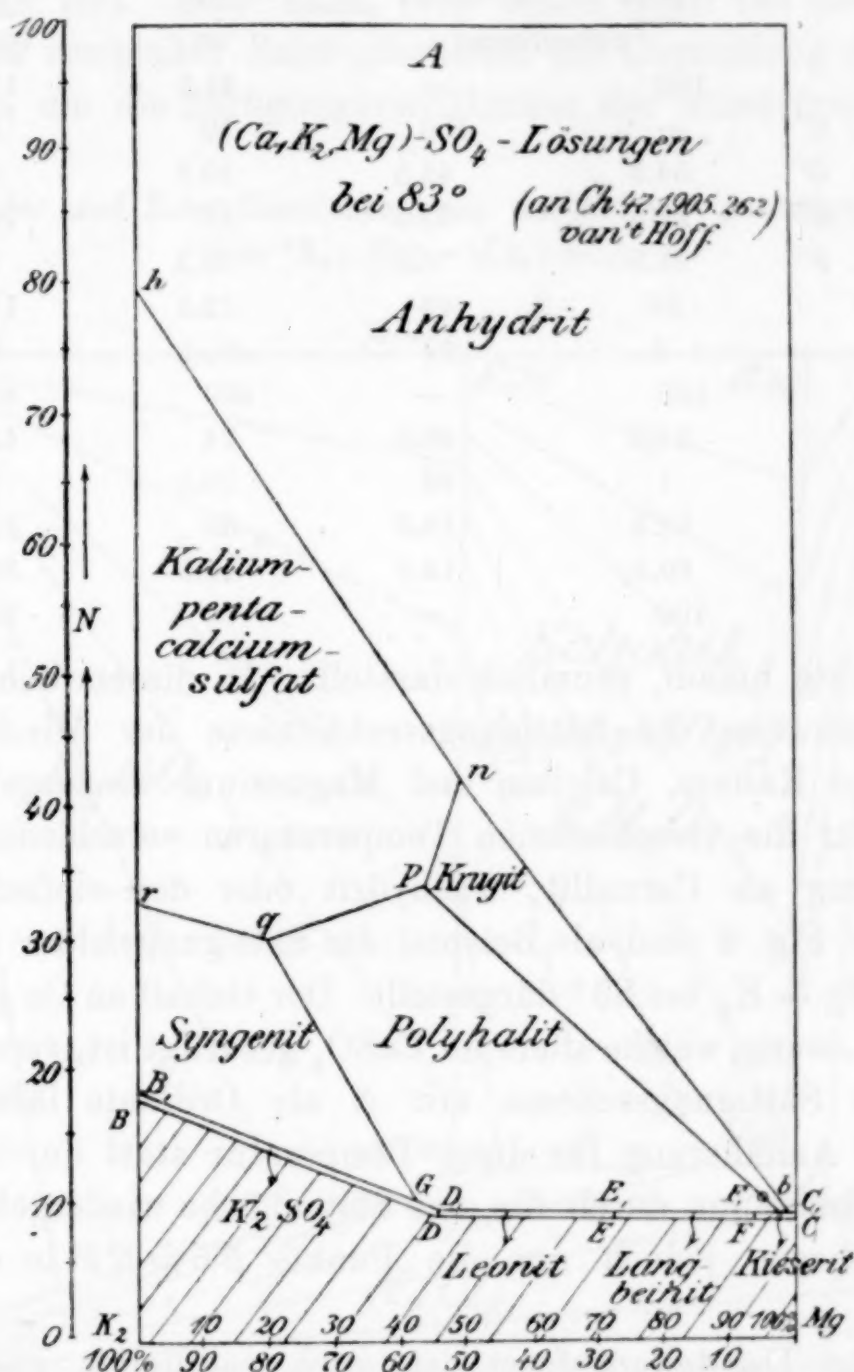


Fig. 6.

wiedergeben, wenn man als Ordinate die Zahl N nimmt, welche mit M durch die Gleichung $N = \frac{100 M}{100 + M}$ verbunden ist.

Man kann nun in einer anderen räumlichen Darstellung als vorhin, indem man jetzt die Temperatur als Ordinate aufträgt, ein dreiseitiges Prisma erhalten, welches sämtliche Sättigungsverhältnisse der Salze im Wasser, vom Gefrierpunkte des Eises bis zu dem kryohydratischen Punkt herunter und von diesem bis zu dem

Tabelle 3.

(Ca, Mg, K₂)SO₄ bei 83°.100 M H₂O; x K₂; y Mg; (100 - x - y) Ca - 100 SO₄

	$x \text{ K}_2\text{SO}_4$	$y \text{ MgSO}_4$	$M \text{ H}_2\text{O}$	$N = \frac{100 M}{M + 100}$
A	unbestimmt		∞	100
B	100	—	21.5	17.5
C u. C'	—	100	10	9
D u. D'	54.5	45.5	10.5	9.5
E u. E'	27.5	72.5	11	10
F u. F'	93.5	6.5	10.5	9.5
G	58	43	12.5	11
b	1	99	10.5	9.5
h	100	—	400	80
n	51.5	48.5	74	42.5
o	1	99	10.5	9.5
p	56.5	13.5	53	34.5
q	80.5	19.5	43.5	30.5
r	100	—	55	33.5

Schmelzpunkte hinauf, räumlich darstellt. In diesem Schema lassen sich beispielsweise die Sättigungsverhältnisse der Mischungen der Chloride von Kalium, Calcium und Magnesium wiedergeben, wobei man also für die verschiedenen Temperaturen verschiedene Gebiete der Sättigung an Carnallit, Tachydril oder den einfachen Salzen erhalte. In Fig. 6 sind als Beispiel die Sättigungsfelder der Sulfate von Ca - Mg - K₂ bei 83° dargestellt. Der Gehalt an Ca ist mit Ausnahme der Lösung, welche allein an CaSO₄ gesättigt ist, verschwindend klein. Das Sättigungsschema mit *N* als Ordinate läßt sich also mit großer Annäherung für diese Temperatur statt durch ein dreiseitiges Prisma, nur durch die eine Seitenfläche wiedergeben. Genau genommen liegen jedoch nur die Punkte *BCDEF* in der Rechteckebene.

Dieselbe Darstellungsform ist auch vorzüglich geeignet, die Sättigungsverhältnisse reziproker Salzpaare zum Ausdruck zu bringen. Eine Lösung zweier reziproker Salzpaare wird in der bisher üblichen Weise ausgedrückt, durch eine Formel $1000 \text{ H}_2\text{O} \cdot a \text{ M}_1\text{S}_1 \cdot b \text{ M}_2\text{S}_1 \cdot c \text{ M}_1\text{S}_2$. Unter Berücksichtigung der Formelgleichung $\text{M}_1\text{S}_1 + \text{M}_2\text{S}_2 = \text{M}_1\text{S}_2 + \text{M}_2\text{S}_1$ können auch statt der vorgenannten drei Salze irgend welche drei andere Salze dieser Gleichung benutzt werden. Schreibt man die Sättigung in der Form $100 M \text{ H}_2\text{O}; x \text{ M}_1; (100 - x); \text{M}_2 y \text{ S}_1; (100 - y) \text{ S}_2$, so läßt sich durch eine derartige Gleichung, ebenso wie durch die vorhergehende, eine jede Lösung darstellen und diese Formel hat auch noch den Vorzug, daß sie sich nicht auf irgend welche be-

stimmte Salze bezieht, sondern nur die Ionen als solche berücksichtigt. Die Summe der positiven und negativen Ionen ist, wie dieses ja selbstverständlich, dieselbe und zwar in dem gewählten Falle gerade 100. Man kann, wie dieses auch bei den Schmelzverhältnissen reziproker Salze geschieht, zur Darstellung ein Quadrat heranziehen, um die Sättigungsverhältnisse der wässrigen Lösungen

Sättigungsfelder und Kristallisationsbahnen der bei 25° gesättigten Lösungen von $(K_2; Mg) - (Cl_2; SO_4)$.

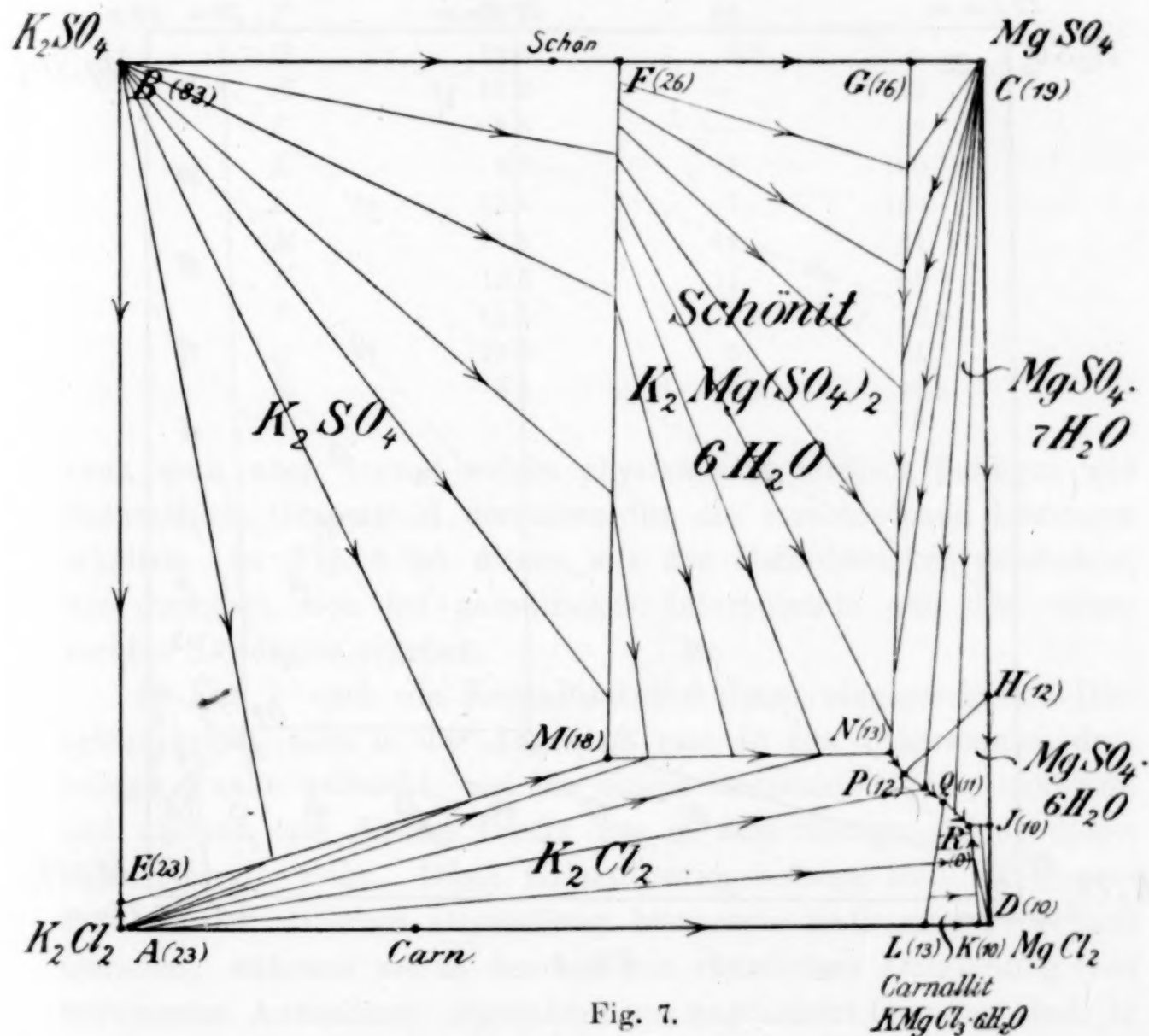


Fig. 7.

darzustellen. Zu dem Zwecke ist es nun erforderlich, in dem Punkt des Quadrates, welches der gewünschten Mischung der Salze entspricht, die Zahl M als Ordinate aufzutragen. Unter Benutzung der schon mehrfach erwähnten Gleichung $N = \frac{100 M}{100 + M}$ ist man imstande, auch die verdünnten Lösungen bis zum reinen Wasser hin in die Darstellung hineinzuziehen. Wählt man für $N = 100$, als

Einheitsmafsstab noch die gleiche Länge, welche man für die Quadratseite zugrunde gelegt hat, so erhält man jetzt einen Würfel, welcher sämtliche Lösungen vom reinen Wasser bis zu den reinen Salzen und ihren Mischungen darstellt.

Die senkrechten Kanten des Würfels stellen die Lösungen eines Salzes im Wasser dar, die senkrechten Seitenflächen die Lösungen der Mischungen je zwei gleichioniger Salze im Wasser, die untere

Dampfdrucke der $(K_2; Mg)-(Cl_2; SO_4)_2$ -Lösungen, gesättigt bei 25° .

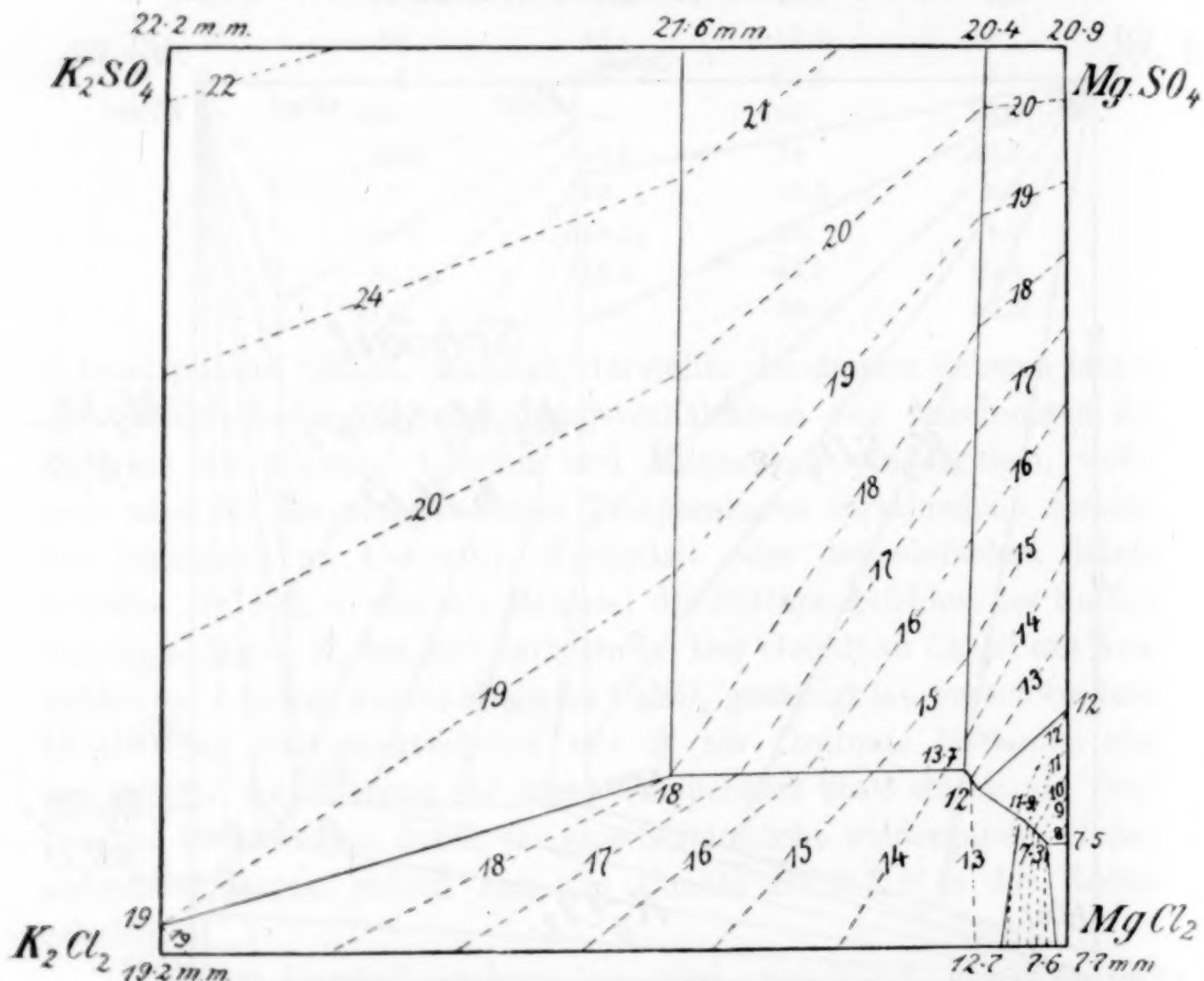


Fig. 8.

Fläche des Würfels gibt die Schmelzverhältnisse der reziproken Salze wieder und die obere Fläche ist die Fläche des reinen Wassers. Im Inneren des Würfels hat man alsdann alle möglichen Mischungen von Wasser mit diesen Salzen. An dem Beispiel des Chlorkaliums und Magnesiumsulfats für 25° erkennt man in den Figuren 7 und 8, welcher Art ein derartiges Diagramm für eine bestimmte Temperatur ist. In der Fig. 7 ist der Wassergehalt M den betreffenden untersuchten Punkten als Zahl beigefügt. Den gesättigten Lösungen

Tabelle 4.

Gesättigte Lösungen (K_2 —Mg) — (Cl_2 — SO_4) bei 25°.

100 MH_2O ; a K_2 ; $(100-a)$ Mg; b Cl_2 ; $(100-b)$ SO_4 .

	MH_2O	a K_2	b Cl_2
A	22.7	100	100
B	83.3	100	—
C	19.1	—	—
D	9.3	—	100
E	23	100	96.5
F	26.3	42	—
G	15.6	8.5	—
H	11.3	—	83
I	8.5	—	88
K	9.5	1	100
L	12.8	7	100
M	17.5	44	81
N	12.5	11	80
P	11.7	9.5	82.5
Q	11.3	5	84.5
R	8.9	17.5	88.5

kann man auch irgend welche physikalische Größen beifügen und dadurch ein Gesamtbild derselben für die verschiedenen Lösungen erhalten. In Fig. 8 ist dieses mit den Dampfdrucken geschehen, wie dieselben sich bei geradliniger Interpolation aus den untersuchten Lösungen ergeben.

In Fig. 7 sind die Kristallisationsbahnen eingezeichnet. Dieselben erhält man in der Art, daß man in den Diagrammen denjenigen Punkt aufsucht, welcher einem bestimmten Salze zukommt und alsdann von diesem Punkt aus in dem Sättigungsfelde dieses Salzes Gerade zieht. Diese Kristallisationsbahnen sind im Gegensatz zu der üblichen Darstellung hier stets mathematisch genaue Geraden, während sie in der anderen räumlichen Darstellung (von bestimmten Ausnahmen abgesehen) nur angenähert Geraden sind. In dem gewählten Beispiele erkennt man ausgezeichnet, daß das Sättigungsfeld für den Bischoffit ein sehr geringes ist. Auch die Sättigungsfelder für Carnallit und Magnesiumsulfat-Hexahydrat sind nur sehr klein. Aus dem Diagramm lassen sich auch quantitativ die ausscheidenden Mengen bei isothermer Verdunstung ableiten. Ebenso erhält man aus den Kristallisationsbahnen ein Merkmal für die kongruent und inkongruent gesättigten Lösungen. Würde man die Sättigungsverhältnisse dieser beiden reziproken Salzpaare auch

für andere Temperaturen untersuchen, und die sich ergebenden quadratischen Projektionen unter Benutzung einer Temperaturachse auftragen, so erhielte man ein Bild für die Mischungen dieser Salze mit Wasser bei den verschiedensten Temperaturen von den kryohydratischen Punkten aufwärts bis zu den Schmelzpunkten der reinen Salze.

Will man in ähnlicher Weise, wie bisher angegeben, auch die VANT' HOFF'schen Untersuchungen über ozeanische Salzablagerungen in dieses Schema hineinziehen, so muß man ausgehen von einer Formel $100M \text{ H}_2\text{O}; a \text{ Mg}; b \text{ K}_2; (100 - a - b) \text{ SO}_4; c \text{ Na}_2; d \text{ Ca}; e \text{ Cl}_2$; die Zahlen $a b c d e$ müssen natürlich durch eine Gleichung $a + b + c + d = (100 - a - b) + e$ miteinander verbunden sein, da die Summe der positiven und negativen Ionen dieselbe sein muß. Die Zahl e ist daher in den Tabellen nicht aufgenommen. In der folgenden Darstellung wird Natrium und Calcium räumlich nicht zum Ausdruck gebracht, wie es auch in der sonst üblichen Darstellung nicht geschieht. Man könnte die Sättigungszahlen, welche für Na_2 und Ca gelten, höchstens als solche den betreffenden Punkten in der räumlichen Darstellung beifügen. Durch diese angegebene Formel lassen sich bei entsprechender Änderung der Zahlenwerte für a und b die Mischungen sämtlicher Kalium- und Magnesiumsalze darstellen. Handelt es sich um Lösungen, welche kein Calcium enthalten, so ist d gleich 0. Ist eine der Zahlen a oder b gleich 0, so hat man nur die schwefelsauren und salzsauren Salze eines der beiden Salze Kalium oder Magnesium; sind beide Zahlen a und b gleich 0, so hat man nur die schwefel- und salzsauren Salze des Natriums.

Da die Formel so gebildet ist, daß die Zahlenwerte für K_2 , Mg und SO_4 in summa 100 sind, so könnte man unter Zugrundelegung eines Dreiecks (XYZ Fig. 9) die Lösung $100M \text{ H}_2\text{O}, a \text{ Mg}, b \text{ K}, c' \text{ SO}_4$ durch den Punkt P ausdrücken, indem man M wiederum als Ordinate aufträgt. Ändert man die Werte von a, b und M , so kann man durch ein dreiseitiges Prisma sämtliche Lösungen darstellen. Der eine Eckpunkt (Y), welcher kein K_2 und SO_4 enthält, würde also als Projektion einer räumlichen Linie zu gelten haben, welche die Lösungen der Chloride von Magnesium bei gleichzeitiger Sättigung an Kochsalz darstellt. Bei Anwesenheit von Calcium würden sich auf dieser Linie auch diejenigen Lösungen befinden, welche gleichzeitig die verschiedenen Chloride des Calciums bei gesättigten Kochsalzlösungen und des Doppelsalzes mit Magnesium (Tachydrits) ent-

halten. Der Punkt (X), welcher kein Mg und SO_4 enthält, würde diejenigen Lösungen darstellen, welche bei gleichzeitiger Sättigung an Kochsalz Chlorkalium enthalten und, falls auch Calciumsalze berücksichtigt werden, auch die Chloride des Calciums. Der Punkt (Z), welcher kein Kalium und kein Magnesium enthält, stellt sich als die Projektion einer Linie dar, welche den Lösungen entspricht, die bei gleichzeitiger Sättigung an Kochsalz einen verschiedenen Gehalt an

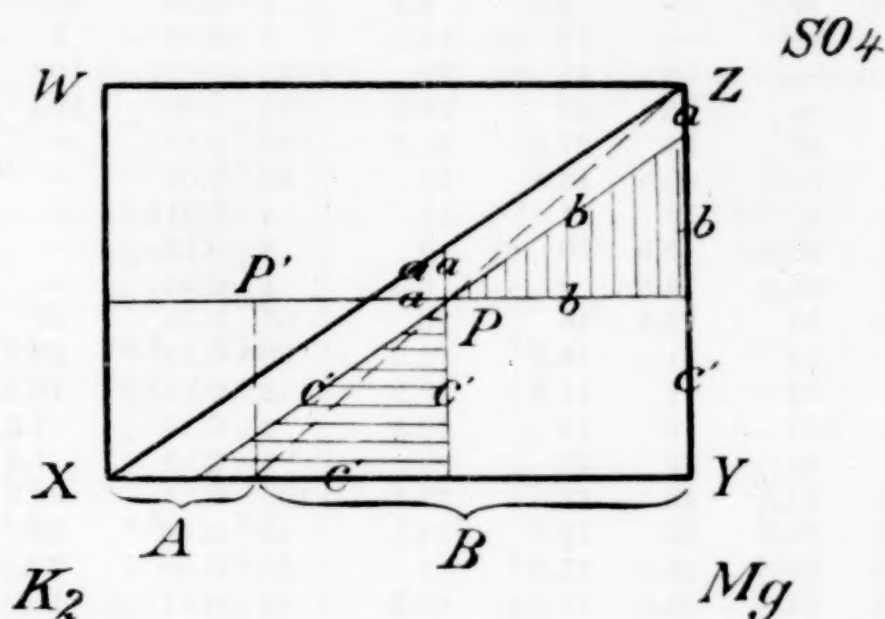


Fig. 9.

schwefelsaurem Natrium zeigen. Kommen hierbei auch Kalksalze in Frage, so stellt diese Linie Lösungen dar, welche zwischen einer an Chlorcalcium und Chlornatrium gesättigten Lauge ($M = \text{unendlich}$) und einer an schwefelsaurem Natrium und Chlornatrium gesättigten Lauge liegen. Um nun nicht ein Dreieck als Basis zu haben, sondern ein Rechteck, berechnet man sich aus $a - b$ durch eine Gleichung $A = \frac{a \cdot 100}{a + b}$ und $B = \frac{b \cdot 100}{a + b}$. Die Zahlen A und B ergänzen einander zu 100. Man kann also in einer begrenzten Linie alle Werte zwischen A und B darstellen. Den Zusammenhang zwischen a, b und A, B stellt Fig. 9 dar. Das Rechteck $XYZW$ stellt jetzt alle möglichen Mischungen der drei Komponenten K_2Mg und SO_4 dar.

Natrium und Chlor werden, wie schon mehrfach bemerkt, nur soweit herangezogen, als es nötig ist, die entsprechenden Ionen zu neutralen Salzen zu sättigen und gleichzeitig Sättigungen an Chlornatrium zu erzielen. Auch die Zahl, welche den Calciumgehalt angibt, kommt in der räumlichen Darstellung nicht zum Ausdruck. Die Tabellen 5 und 6 geben die umgerechneten Werte der Unter-

Tabelle 5.

Gesättigte Lösungen (K_2 , Mg; Na_2 , Ca)–(Cl_2 ; SO_4) bei 25°.
 100 M H_2O ; a Mg; b K_2 ; $(100-a-b)$ SO_4 ; c Na_2 ; d Ca; e Cl_2 .

	a	b	$100-a-b$	M	$N = \frac{100 M}{M+100}$	c^4	d^1	$A = a \frac{100}{a+b}$	$B = b \frac{100}{a+b}$
	K_2	Mg	SO_4	H_2O	H_2O	Na_2	Ca	K_2	Mg
A	—	100	—	9.5	8.5	1	0.37	—	100
B	100	—	—	51.5	34	235	4.85	100	—
C	—	—	100	80.5	44.5	510	0.40	unbestimmt	
D	0.5	99.5	—	9.5	8.5	1	0.36	0.5	99.5
E	7	93	—	13	11.5	3	0.34	7	93
F	82	—	18	41	29	195	0.12	100	—
G	42	—	58	40	28.5	235	0.08	100	—
H	—	46	54	27.5	21.5	135	0.11	—	100
I	—	54.5	45.5	13.5	12	35	0.00	—	100
J	—	87	13	11	10	4	0.21	—	100
K	—	90.5	9.5	10	9	3	0.12	—	100
L	—	95.5	4.5	9	8.5	1	0.21	—	100
M	22.5	55	22.5	16	13	37	0.13	29	71
N	21	58	21	14.5	12.5	28	0.13	26.5	73.5
P	11	72	17	11.5	10.5	12	0.14	13.5	86.5
Q	7	87	6	12	10.5	3	0.29	7.5	92.5
R	1	91	8	10	9	1	0.13	1.5	98.5
S	17.5	34.5	48	21.5	17.5	105	0.13	33.5	66.5
T	16.5	54.5	29	15.5	13.5	43	0.12	23	77
U	14.5	59	26.5	12.5	11	28	0.10	20	80
V	8.5	76	21.5	11.5	10.5	12	0.11	11	89
W	8	70.5	21.5	11	10	10	0.10	10.5	89.5
X	4	82	14	10.5	9.5	4	0.21	5	95
Y	2	88	10	16	9	2	0.21	2	98
Z	0.5	95	4.5	9	8.5	1	0.14	0.5	99.5
M.W. ²	6.7	70.5	22.8	60.5	37.5	305	12.7 ³	8.5	91.5
a	57.5	—	42.5	96.5	49	540	3.85	100	—
b	6	68.5	25.5	12	10.5	17	0.89	8	92
c	—	—	100	308	75.5	1760	7.6	unbestimmt	
d	—	74	26	13	11.5	19	0.1	—	100
e	28	—	72	51.5	34	315	0.1	100	—
f	6.5	66	27.5	12	10.5	18	0.1	9	91
g	18	35	47	21.5	17.5	100	0.1	34	66
h	96.5	—	3.5	49.5	33	230	3.48	100	—
i	8	82	10	11.5	10.5	5	0.23	9	91
j	7	73.5	19.5	10.5	9.5	42	0.13	8.5	91.5
k	64	30	6	35.5	26	150	0.4	68	32
l	66	34	—	37.5	27	145	0.4	66	34
m	—	100	—	40	28.5	170	0.37	—	100
n	20	50	30	35	26	37	1.5	28.5	71.5
o	—	53.5	46.5	96	49	505	2.5	—	100
e'	—	—	100	1162	92	6450	100	unbestimmt	
α	34.5	65.5	—	69	41	7	98	CaCl ₂ -K ₂ Cl ₂ -Carnallit	
β	100	—	—	91	47.5	9	1330	CaCl ₂ -K ₂ Cl ₂	
γ	wenig	ca. 100	wenig	28	22	3	342	Tachhydr.-CaCl ₂ -CaSO ₄	
δ	wenig	ca. 100	wenig	19.5	16.5	2	176	Tachhydr.-MgCl ₂ -CaSO ₄	
ϵ	wenig	ca. 100	—	19.5	16.5	2	176	MgCl ₂ -Tachhydr.-Karn.	
η	wenig	ca. 100	—	28	22	3	342	Tachhydr.-Carn.-CaCl ₂	
χ	ca. 100	—	wenig	91	47.5	9	1330	K ₂ Cl ₂ -CaCl ₂ -CaSO ₄	

¹ Für die Lösungen A–Z gilt d bei Sättigung an $CaSO_4$, statt d Ca kann wegen des geringen Wertes von d bei diesen in den Formeln auch d $CaSO_4$ geschrieben werden. — ² Bei Sättigung an Kochsalz. — ³ Als $CaSO_4$. — ⁴ Die Zahlen über 100 auf 5 abgerundet.

Tabelle 6.

Gesättigte Lösungen. (K_2 , Mg; Na_2 , Ca)–(Cl_2 – SO_4) bei 83°.

100 M H_2O ; a Mg; b K_2 ($100 - a - b$) SO_4 ; c Na_2 ; d Ca; e Cl_2 .

	a K_2	b Mg	$100 - a - b$ SO_4	M H_2O	$N =$ $\frac{100 M}{M + 100}$	c Na_2	d Ca	$A = a \frac{100}{a + b}$	$B = b \frac{100}{a + b}$
A	—	100	—	8.5		1		—	100
B	100	—	—	27		105		100	—
C	—	—	100	125		805		unbestimmt	
D	1.5	98.5	—	8.5		1		1.5	98.5
E	10	90	—	10		2		10	90
F	89.5	—	10.5	23		100		100	—
G	64.5	—	35.5	31		170		100	—
H	—	58.5	41.5	39.5		200		—	100
I	—	73.5	26.5	21.5		75		—	100
K	—	83.5	16.5	15		17		—	100
L	—	99	1	8		1		—	100
P	50.5	34.5	15	15.5		45		59.5	40.5
Q	11	84.5	4.5	8.5		5		11.5	88.5
R	14.5	80.5	5	10		11		15	85
S	52.5	17.5	30	23.5		115		75	25
V	38	37	25	14.5		50		50.5	49.5
W	35	41	24	14.5		44		41	59
Y	13	69.5	17.5	12		20		16	94
Z	1.5	97.5	1	8.5		1		1.5	98.5
b	99.8	—	0.2	32.5		105	66.5	100	—
f	94.5	—	5.5	34.5		145	0.5	100	—
g	83.5	—	16.5	25		115	0.1	100	—
k	—	81.5	18.5	13.5		24	0.4	—	100
f'	92.5	6.5	1	24		97	0.3	93.5	6.5
g'	77.5	10	12.5	24.5		110	0.3	88.5	11.5
k'	11	70.5	18.5	12		40	0.4	13.5	88.5
G'	53.5	17	29.5	23		110	0.2	75	25
F'	82	6.5	11.5	22		95	0.3	92.5	7.5
α	100	—	—	91	47.5	5	2260	100	—
β	28	72	—	26.5	21	1	575	28	72
γ	wenig	ca. 100	—	22	17	1	310	wenig	fast 100
δ	—	100	—	22	17	1	310	—	100
ϵ	wenig	ca. 100	—	sehr groß	fast 100	?	groß	wenig	ca. 100

suchungen von VANT' HOFF von 25° und 83° wieder. Für die Temperatur von 25° sind alsdann die Figg. 10 und 11 konstruiert. Die entsprechenden Kalksalze sind in dieselben eingefügt. Die seitlichen Figuren geben die Mischungen der Salze, welche auf den drei Seitenflächen des Rechtecks liegen, wieder, wobei aber auch, wie vorhin, nicht die Zahl M ,

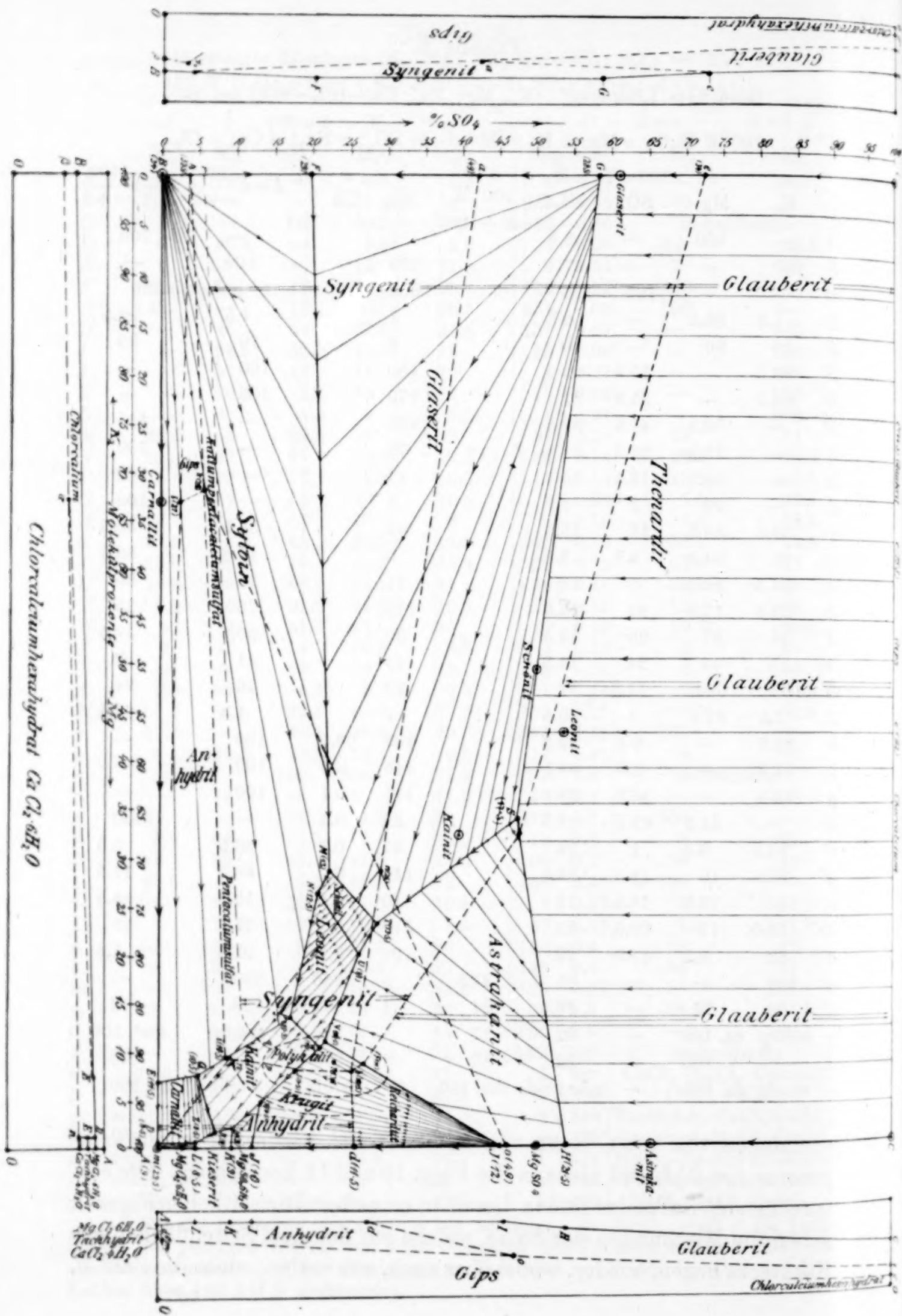


Fig. 10.

gits und Calciumpentasulfats, wie es durch die Versuche als wahrscheinlich feststeht, eingezeichnet. Die Namen für die Kalksalze sind in senkrechter Richtung geschrieben, während zur Unterscheidung hiervon die Namen der übrigen Salze horizontal geschrieben sind. Gleichfalls sind die Kristallisationsbahnen konstruiert, wie dieselben sich ergeben, wenn man für die betreffenden Salze die Punkte aufsucht, welche in dem rechtwinkligen Diagramm ihrer Zusammensetzung entsprechen.

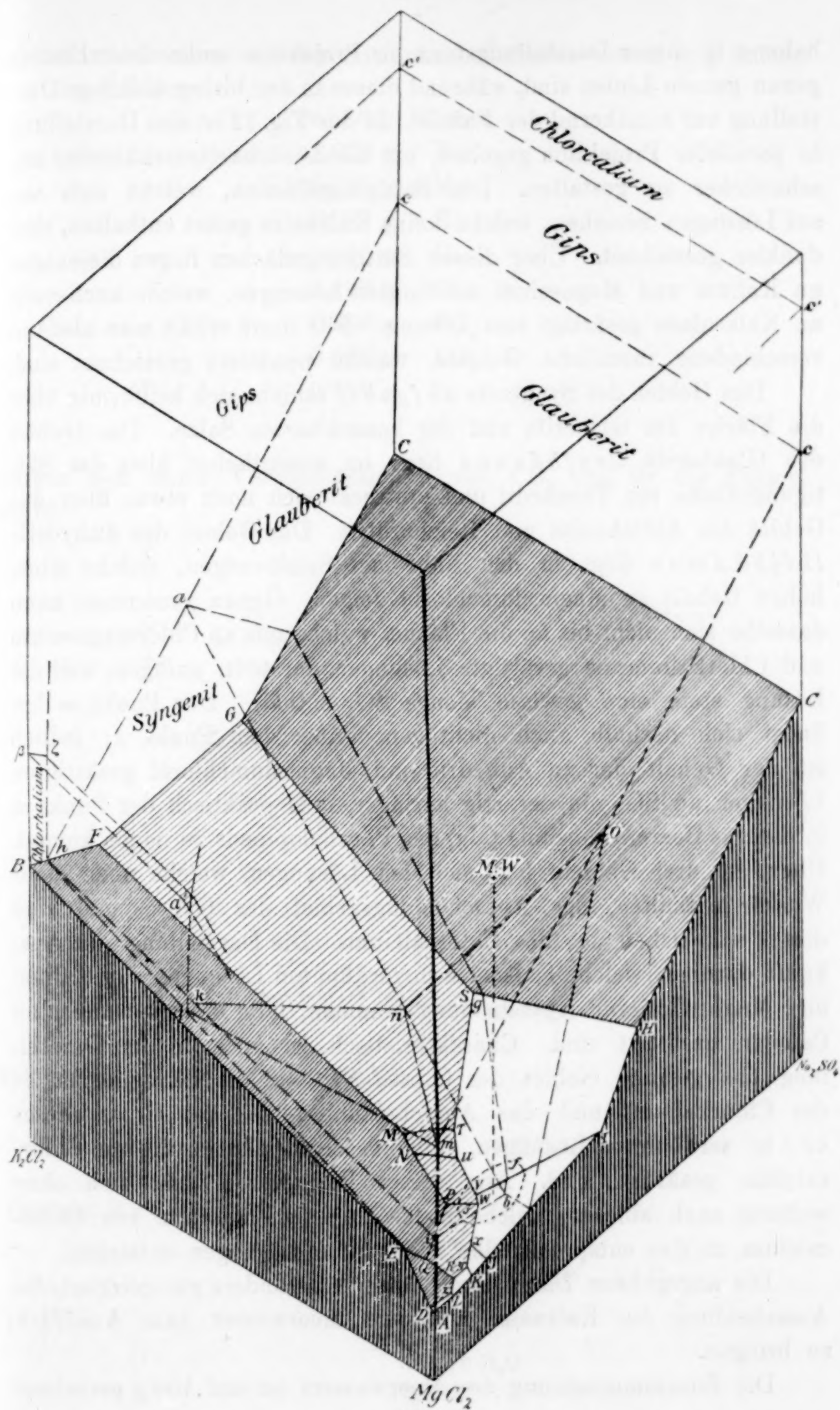
Die Tabelle 7 gibt über die Lage der verschiedenen Salze in dem Rechteck und damit über die Ausgangspunkte der Kristallisationsbahnen Aufschluß.

Tabelle 7.

Lage der Salze in der Figur.

	K_2 a	Mg b	SO_4 $100 - a - b$	$A = a \frac{100}{a+b}$	$B = b \frac{100}{a+b}$
Carnallit . .	33.5	66.5	—	33.5	66.5
Glaserit . .	40	—	60	100	—
Astrakanit .	—	33.5	66.5	—	100
Reichardt .	—	50	50	—	100
Kieserit . .	—	50	50	—	100
Schönit . .	25	25	50	50	50
Leonit . .	20	66.5	53.5	43	57
Kainit . .	20	40	40	33.5	66.5
Loewit . .	—	33.5	66.5	—	100
Vanthoffit .	—	20	80	—	100
Langbeinit .	16.5	33.5	50	33.5	66.5
Syngenit . .	33.5	—	66.5	100	—
Polyhalit .	16.5	16.5	67	50	50

Die Darstellung der Kristallisationsbahnen ist in Übereinstimmung mit der üblichen Darstellung von VAN'T HOFF, nur eine Linie stellt sich in dieser gewählten Darstellung anders dar, nämlich die Linie $S - T$, welche besagt, daß bei isothermem Verdunsten der Lösung S unter gleichzeitiger Ausscheidung von Glaserit und Astrakanit die Lösung S resultiert, so daß in dieser Darstellung die Lösung S nicht, wie dieses in der Darstellung von VAN'T HOFF der Fall ist, als eine doppelt inkongruente Lösung erscheint. Die Lösung T entsteht aus der Lösung S unter Zugrundelegung der Ausdrucksweise von VAN'T HOFF: $S = 1000 H_2O; 42 Na_2Cl_2; 8 K_2Cl_2; 16 MgSO_4; 6 Na_2SO_4$ und $T = 1000 H_2O; 27.5 Na_2Cl_2; 10.5 K_2Cl_2; 23 MgCl_2; 19 MgSO_4$ nach der Formelgleichung $269 S - 176 104 H_2O = 88 T + 1224 Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4 H_2O + 614 K_4Na_2(SO_4)_3 + 8654 Na_2Cl_2$. Dieser Gegensatz ist darauf zurückzuführen, daß die Kristallisations-



bahnen in dieser Darstellungsform als Projektion senkrechter Ebenen genau gerade Linien sind, während dieses in der bisher üblichen Darstellung nur annähernd der Fall ist. In der Fig. 12 ist eine Darstellung in paralleler Projektion gegeben, um die Löslichkeitsverhältnisse anschaulicher zu gestalten. Die Sättigungsflächen, welche sich nur auf Lösungen beziehen, welche keine Kalksalze gelöst enthalten, sind dunkler gezeichnet. Über diesen Sättigungsflächen liegen diejenigen an Kalium und Magnesium verdünnten Lösungen, welche auch noch an Kalksalzen gesättigt sein können. Für diese erhält man alsdann verschiedene räumliche Gebiete, welche punktiert gezeichnet sind.

Das Gebiet des Syngenits *abfgehi* schiebt sich keilförmig über die Fläche des Glaserits und der benachbarten Salze. Das Gebiet des Glauberits *Cegfbdonac* liegt im wesentlichen über der Sättigungsfläche von Thenardit und erstreckt sich noch etwas über das Gebiet des Astrakanits und Reichardtits. Das Gebiet des Anhydrits *lkijbdAmno* liegt in der Nähe der Salzlösungen, welche einen hohen Gehalt an Magnesiumchlorid zeigen. Genau genommen kann dasselbe sich nicht bis an die Fläche, welche nur an Chlormagnesium und Chlorkaliumsalz gesättigte Lösungen darstellt, anfügen, weil die Lösung stets eine gewisse Menge SO_4 enthält. Der Punkt *m* befindet sich deshalb auch nicht genau über dem Punkt *A*; jedoch ist der Gehalt der an Anhydrit und Magnesiumchlorid gesättigten Lösungen an SO_4 ein derartig geringer, daß praktisch der Punkt *m* in die eine Begrenzungslinie (Mg) des Parallelpipeds zu liegen kommt. Über die drei Gebiete legt sich bei Lösungen, welche noch mehr Wasser enthalten, das Ausscheidungsgebiet des Gypses und über dieses schließlich das des Chlorkalciums. Die Darstellung gibt Auskunft darüber, welche Kalksalze in verdünnten Lösungen von Kalium und Magnesium zur Ausscheidung kommen, falls diese Lösungen an Calcium gesättigt sind. Charakteristisch ist auch in der Darstellung das geringe Gebiet des Gypses *hkl* auf der Sättigungsfläche des Chlorkaliums und das Ausscheidungsgebiet des Chlorkaliums *hbl* in verdünnten Lösungen, falls dieselben gleichzeitig an Chlorkalcium gesättigt sind. Aus dieser Darstellung läßt sich ohne weiteres auch ablesen, welche Kalksalze durch Zusatz von Chlorkalcium zu den entsprechenden verdünnten Lösungen entstehen.

Die angegebene Darstellungsform ist besonders gut geeignet, die Ausscheidung der Kalksalze aus dem Meerwasser zum Ausdruck zu bringen.

Die Zusammensetzung des Meerwassers ist auf 100 g gerechnet

bei Annahme eines durchschnittlichen Gehaltes von $3\frac{1}{3}$ g Salzen in 100 g Lösung:

96.666 g	Wasser
1.020 g	Na
0.125 g	Mg
0.037 g	K
0.040 g	Ca
1.843 g	Cl
0.256 g	SO ₄
0.007 g	CO ₃
0.006 g	Br
100 g	

woraus sich unter Vernachlässigung von CO₃ und Br die Formel ergibt:

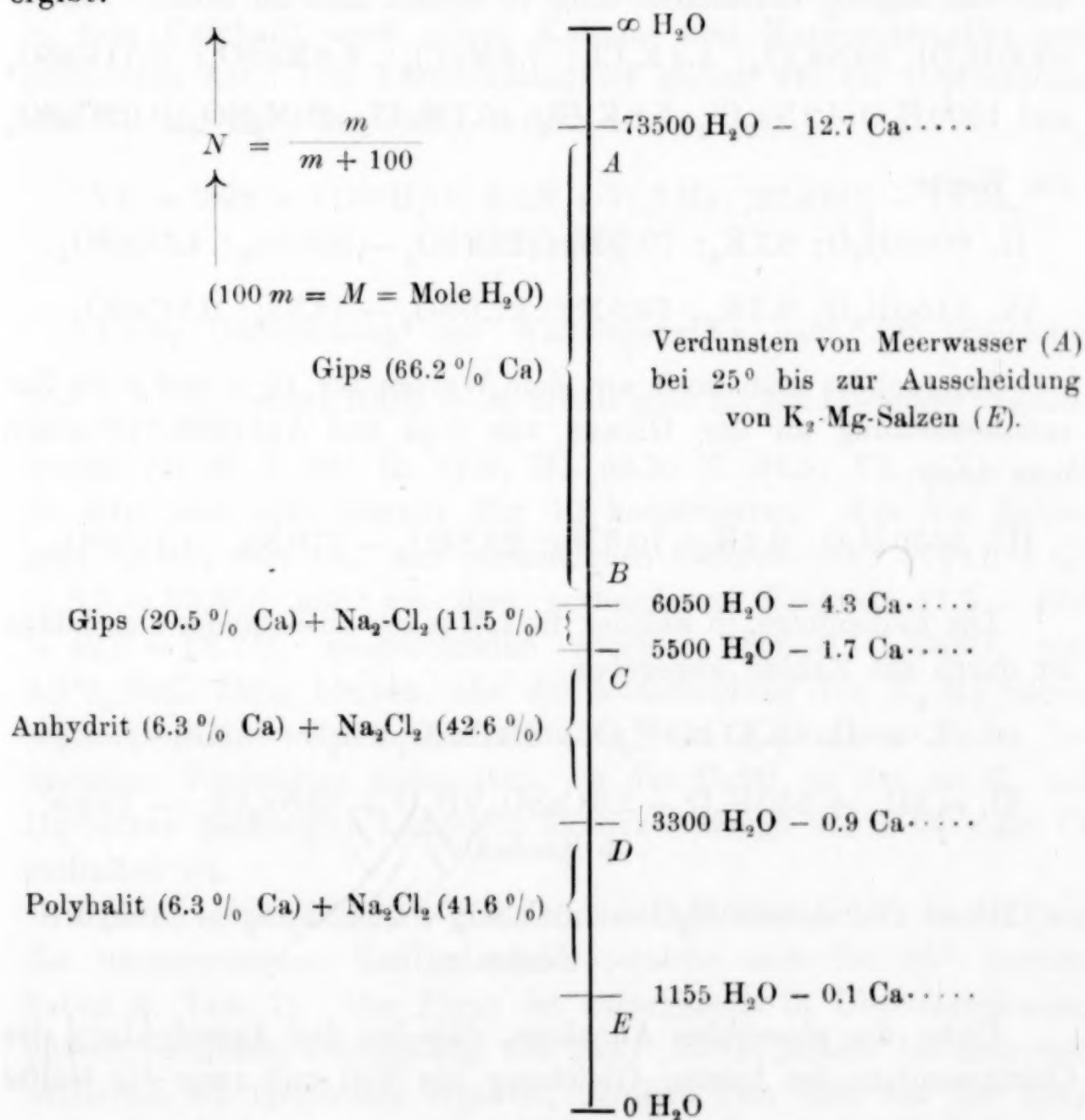


Fig. 13.

1000 H₂O; 0.09 K₂; 0.96 Mg; 0.496 SO₄ — 4.15 Na₂; 0.186 Ca; 4.89 Cl₂.

Nimmt man in die Formel das Cl₂ als aus den übrigen Zahlen sich ergebend nicht auf und schreibt das Ca stets als CaSO₄, so erhält man für Meerwasser eine Zusammensetzung:

1000 H₂O; 0.09 K₂; 0.96 Mg; 0.31 SO₄ — 4.15 Na₂; 0.186 CaSO₄.

Umgerechnet, so daß K₂ + Mg + SO₄ = 100 ergibt:

I. 73500 H₂O; 6.7 K₂; 70.5 Mg; 22.8 SO₄ — 305 Na₂; 12.7 CaSO₄.

Die Wiedergabe dieses Punktes in dem gewählten Schema ist zwar möglich, aber unzulässig, weil derselbe keine an Kochsalz gesättigte Lösung darstellt. Werden in gleicher Weise die Lösungen dargestellt, welche aus dem Meerwasser bei Ausscheidung von NaCl₂ und von MgSO₃ entstanden sind, so erhält man an Stelle¹ von

1000 H₂O; 50 Na₂Cl₂; 1.1 K₂Cl₂; 7.8 MgCl₂; 3.8 MgSO₄; 0.71 CaSO₄
und 1000 H₂O; 12 Na₂Cl₂; 5.8 K₂Cl₂; 40.7 MgCl₂; 20 MgSO₄; 0.09 CaSO₄

die Werte:

II. 6050 H₂O; 6.7 K₂; 70.5 Mg; 22.8 SO₄ — 305 Na₂; 4.3 CaSO₄.

IV. 1150 H₂O; 6.7 K₂; 70.5 Mg; 22.8 SO₄ — 14 Na₂; 0.1 CaSO₄.

Interpoliert man noch aus den Werten für *O*, *n* und *p* die Zusammensetzung an der Grenze von Gips und Anhydrit, so erhält man noch:

III. 5550 H₂O; 6.7 K₂; 70.5 Mg; 22.8 SO₄ — 270 Na₂; 1.7 CaSO₄.

Die Reihenfolge, in welcher die Lösungen auseinander sich bilden ist durch die Zahlen angegeben.

I. = II. + 67450 H₂O + 8.4 CaSO₄.2 H₂O — (Gips.)

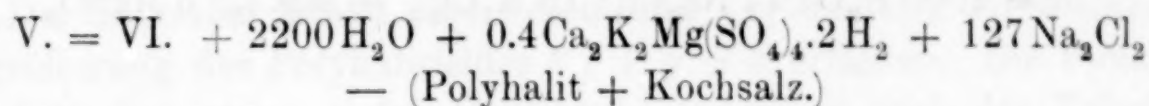
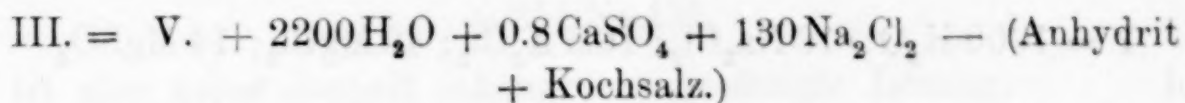
II. = III. + 550 H₂O + 2.6 CaSO₄.2 H₂O + 35 Na₂Cl₂ — (Gips
+ Kochsalz.)

III. = IV. + 4350 H₂O + 1.6 CaSO₄ + 256 Na₂Cl₂ — (Anhydrit
+ Kochsalz.)

Unter der plausiblen Annahme, daß bei der Ausscheidung des Calciumsulfats der letzten Gleichung ein Teil und zwar die Hälfte

¹ Z. anorg. Chem. 47 (1905), 277.

desselben als Polyhalit zur Ausscheidung kommt, verwandelt sich diese Gleichung in die folgenden beiden:

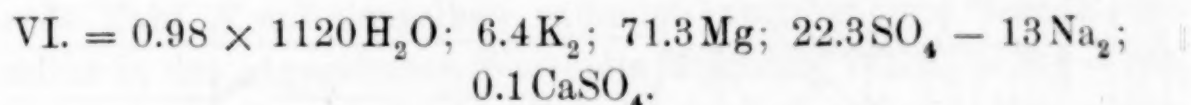


Wobei

V. = 3300 H₂O; 6.7 K₂; 70.5 Mg; 22.8 SO₄ — 140 Na₂; 0.9 CaSO₄
und

VI. = 1100 H₂O; 6.3 K₂; 70.1 Mg; 22.0 SO₄ — 13 Na₂; 0.1 CaSO₄.

Die Lage von VI. ist um etwas von der übrigen Punkte II., III., IV., V. in der Darstellung dadurch verschoben, daß sich in dem Polyhalit auch schon Kalium- und Magnesiumsulfat ausgeschieden hat. Die Verschiebung ist gering wie die Umrechnung von VI. auf K₂ + Mg + SO₄ = 100 zeigt:



Unter Umrechnung des Wassergehaltes nach der Gleichung

$$N = \frac{m}{m + 100} \text{ wobei } 100m = M, \text{ erhält man für die Lösungen folgende}$$

Zahlen für N: I. 88; II. 37.5; III. 35.5; V. 24.5; VI. = VI. = 10. Es läßt sich also hieraus Fig. 12 konstruieren. Aus den Zahlen geht hervor, daß von dem vorhandenen Calcium 66.2 + 20.5 + 6.3 + 6.3 = 99.3% und von dem vorhandenen Kochsalz 11.5 + 42.6 + 42.6 = 96.7% ausgeschieden werden, also 0.7% CaSO₄ und 3.3% NaCl übrig bleiben, ehe die Ausscheidung von K₂-Mg-Salzen beginnt. Eine weitere Ausscheidung von Kalksalzen findet bei weiterem Verdunsten kaum statt, da das CaSO₄ in den an K₂ und Mg-Salzen gesättigten Laugen in ähnlicher Menge wie in IV. oder VI. enthalten ist.

Die folgende Fig. 14 gibt in derselben räumlichen Darstellung die umgerechneten Zahlen wieder, welche sich für 83° ergeben haben (s. Tab. 7). Die Figur ist naturgemäfs in Übereinstimmung mit der üblichen Darstellung von VANT' HOFF, jedoch hat sich auch wiederum ein Gegensatz ergeben, nämlich der, daß auf der Linie Y — R eine gleichzeitige Ausscheidung von Langbeinit und Kieserit

stattfindet, wie sich dieses auch nach der Gleichung, welche auf die VAN'T HOFFSchen Zahlen für Y und R zurückgeht, ergibt. Setzt man

$$Y = 1000 \text{ H}_2\text{O}; 16 \text{ Na}_2\text{Cl}_2; 10.5 \text{ K}_2\text{Cl}_2; 42 \text{ MgCl}_2; 14 \text{ MgSO}_4$$

und

$$R = 1000 \text{ H}_2\text{O}; 11 \text{ Na}_2\text{Cl}_2; 15 \text{ K}_2\text{Cl}_2; 76 \text{ MgCl}_2; 5 \text{ MgSO}_4,$$

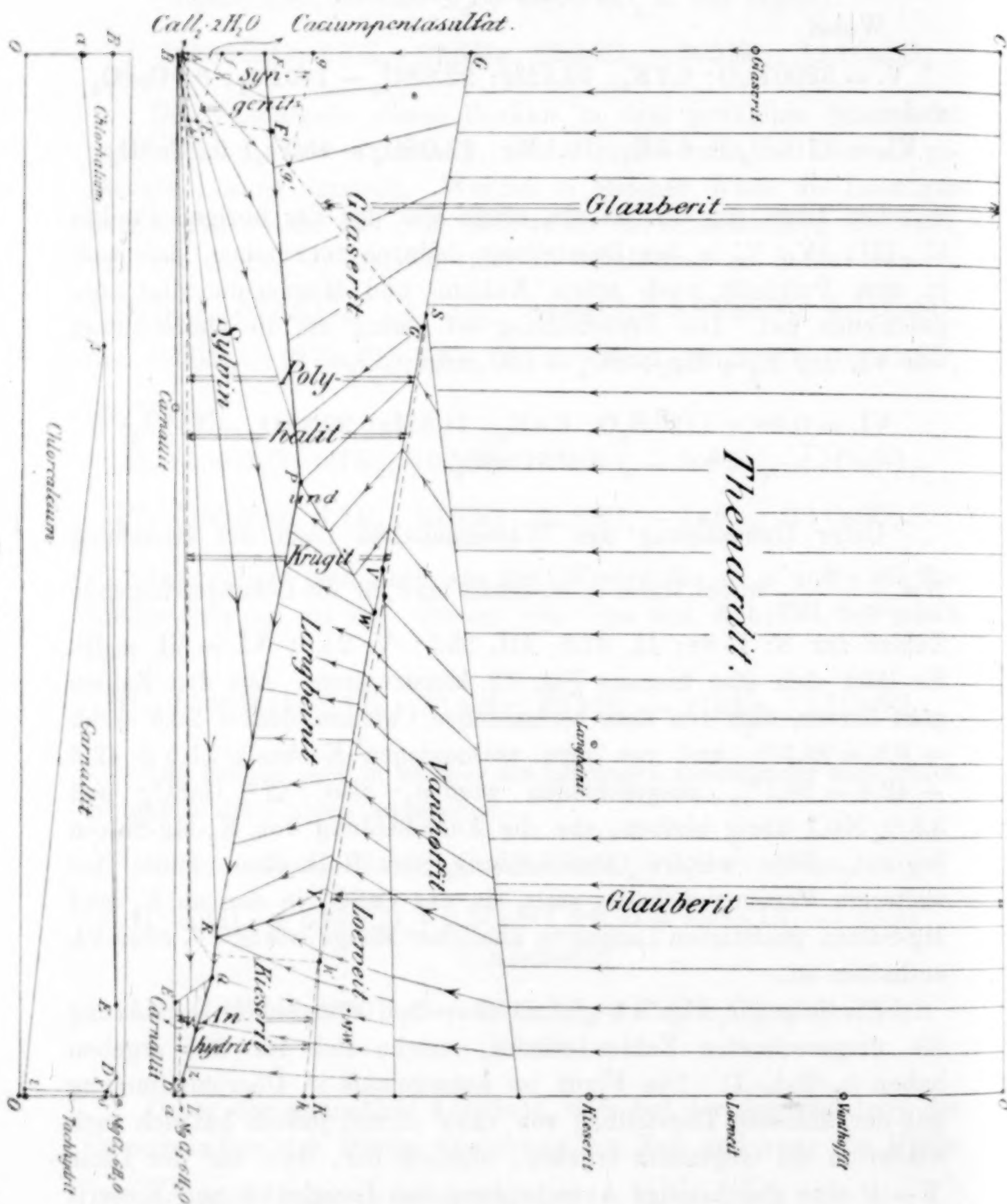
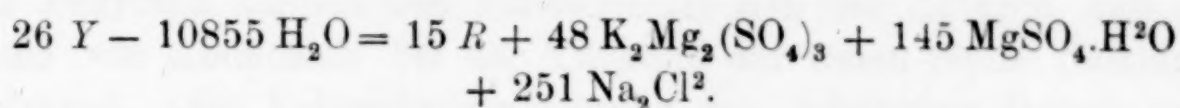


Fig. 14.

so erhält man die Lösung R aus Y nach der Gleichung:



Y ist also keine doppelt inkongruent gesättigte Lösung.

Die Kalksalze haben eine wesentliche Veränderung durch starke Vergrößerung des Polyhalitfeldes $b' f' F' g' G' k'$ erfahren. Die Punkte k und k' sind etwas tiefer gezeichnet, als sie es nach der Tabelle sind, damit dieselben in das Kieseritfeld zu liegen kommen. An das Gebiet für das Penta-Calciumsulfat schließt sich, wie die neuesten Untersuchungen von VAN'T HOFF gezeigt haben, bei 83° ein kleines Feld an, welches Sättigung an Chlorcalcium zeigt. Dieses Gebiet fällt aber fast mit der Linie $MgCl_2 - K_2Cl_2$ zusammen.

Diese beiden Darstellungen zeigen also, daß man imstande ist, bei Benutzung der angegebenen Formeln durch ein Rechteck, an dessen Stelle man auch ein Quadrat setzen kann, für eine bestimmte Temperatur sämtliche Sättigungsverhältnisse quantitativ darzustellen, wenn man den Wassergehalt oder eine mit demselben in Beziehung stehende Zahl N auf denselben räumlich aufträgt und dem Rechteck selbst in der angegebenen Weise die Mischung von $K_2 - Mg - SO_4$ in der Art zuweist, daß der Gehalt an Kalium und Magnesium zusammen mit SO_4 stets 100 Molekülproz. ausmacht, wobei man alsdann die sich für SO_4 ergebenden Zahlen als eine Kante des Rechtecks von 0—100 aufträgt und indem man die Zahlen für K_2 und Mg in dem Verhältnis ändert, daß sie sich ebenfalls zu 100 ergänzen und die sich so ergebenden Zahlen auf die andere Kante des Rechtecks abträgt. Durch diese Darstellungsform ist es möglich, für jede beliebige Temperatur ein derartiges rechtwinkliges Schema zu erhalten, und in einem rechtwinkligen Zylinder, bei welchem die Zylinderachse der Temperatur entspricht, alle Lösungen, welche sich durch Mischung der genannten Salze ergeben, räumlich darzustellen. Einem jeden Punkt sind nur noch Zahlen anzufügen, welche dem Gehalt an Calcium und Natrium entsprechen, wenn die in diesem Punkt räumlich dargestellten Lösungen an Kochsalz und gleichzeitig an dem zugehörigen Kalksalz gesättigt sind.

Hannover, Kgl. Techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. August 1906.

Die Abscheidung und alkalimetrische Bestimmung von Siliciumfluorid bei der Analyse von Fluoriden.

Von

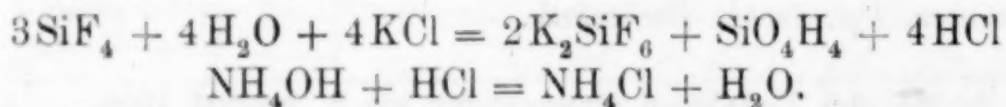
ALBERT HILEMAN.¹

Mit 1 Figur im Text.

Die Fehler bei den Verfahren zur Fluorbestimmung, wo das Element als Siliciumfluorid abgeschieden und dann volumetrisch bestimmt wird, zerfallen naturgemäfs in zwei Arten. Zunächst sind Fehler vorhanden, die auf unvollständige Entfernung und Sammlung des in dem Zersetzungsapparat entwickelten Siliciumfluorids beruhen und zweitens sind durch die Titration Fehler bedingt. Für den vorliegenden Zweck ist es am besten, diese letzteren zuerst zu betrachten.

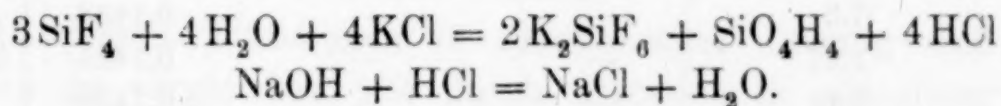
Das Titrationsverfahren.

Wie bereits gesagt, sind für die Bestimmung von Siliciumfluorid volumetrische Verfahren ausgearbeitet worden. Zunächst ist die Methode von PENFIELD zu erwähnen, die darauf beruht, dafs das Siliciumfluorid in einer alkoholischen Lösung von Kaliumchlorid aufgefangen wird und die freigemachte Salzsäure zur Titration kommt, ohne dafs das ausgefällte Kaliumfluorsilikat entfernt wird. Es wird dabei angenommen, dafs in der alkoholischen Lösung Fluorkieselsäure und Kaliumfluorsilikat nicht merklich hydrolysiert sind, und dafs andererseits die Salzsäure durch Ammoniak genau neutralisiert werden kann, ohne dafs das gefällte Kaliumfluorsilikat angegriffen wird. Als Indikator ist Cochenille zu verwenden.

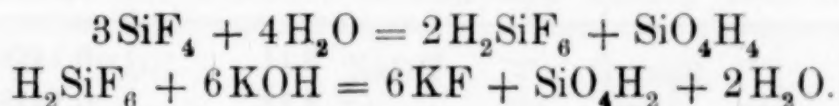


¹ Aus dem Amer. Journ. of Science (Sill.) ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

Die zweite Methode zur Titration des Siliciumfluorids ist der von PENFIELD ähnlich und unterscheidet sich nur dadurch, daß an Stelle von Ammoniak bei der Titration der freien Säure Natriumhydroxyd- oder Kaliumhydroxydlösung von bekanntem Gehalt verwendet wird. Dies Verfahren von BULLNHEIMER,¹ das von TREADWELL und KOCH verwendet wurde, beruht auf ganz ähnlichen Reaktionen.

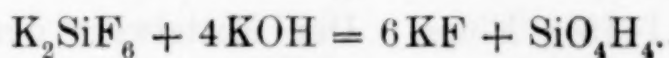


Die dritte Methode von OFFERMANN³ unterscheidet sich von den vorhergehenden dadurch, daß das Siliciumfluorid auf Wasser einwirkt und die dabei gebildete Fluorkieselsäure und Fluorwasserstoffsäure mit Kaliumhydroxyd titriert werden, bis das Fluorsilikat vollständig zu Fluorid hydrolysiert ist.



Bei diesem Verfahren ist die verbrauchte Alkalimenge dreimal so groß wie bei den ersteren Verfahren.

Nach einer vierten Methode, welche von TAMMANN⁴ vorgeschlagen wurde, und die nützlich ist, wenn Fluoride in Gegenwart von Carbonaten zu bestimmen sind, wird das Kaliumfluorsilikat ausgefällt und vorsichtig abgeschieden und dann selbst mit Kaliumhydroxyd titriert, wie soeben erwähnt.



Diese Methode ist der zweiten in bezug auf die stattfindende Reaktion sehr ähnlich, doch werden nur zwei Einheiten des für die Neutralisation verwendeten Alkalis der Alkalilösung von bekanntem Gehalt entnommen. Für die vorliegenden Zwecke wird es deswegen genügen, die ersten drei Methoden in bezug auf die Übereinstimmung zwischen den einzelnen Resultaten und zwischen den nach verschiedenen Verfahren erhaltenen Mittelwerten zu prüfen. Zu diesem Zweck wurden gemessene Mengen einer Lösung von Fluorkieselsäure nach verschiedenen Methoden behandelt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

¹ *Z. angew. Chem.* **1901**, 101.

² *Zeitschr. analyt. Chem.* **43** (1904), 444.

³ *Zeitschr. angew. Chem.* **1890**, 615.

⁴ *Zeitschr. analyt. Chem.* **24** (1885), 328.

Tabelle 1.
Titration in alkoholischer Lösung.

H_2SiF_6 in ccm	Nach PENFIELD NH_4OH -Lösung in ccm	KOH- Lösung in ccm	Nach BULLNHEIMER NaOH -Lösung in ccm	Gefund. Fluor in g	Mittel in g
25	7.3	—	—	0.1433	0.1428
25	7.3	—	—	0.1433	
25	7.27	—	—	0.1426	
25	7.23	—	—	0.1429	
25	7.29	—	—	0.1431	
25	—	10.67	—	0.1412	0.1411
25	—	10.72	—	0.1419	
25	—	10.64	—	0.1408	
25	—	10.67	—	0.1412	
25	—	10.60	—	0.1403	
25	—	—	9.11	0.1416	0.1415
25	—	—	9.12	0.1418	
25	—	—	9.07	0.1410	
25	—	—	9.10	0.1414	
25	—	—	9.12	0.1418	

Die Unterschiede zwischen den bei den einzelnen Bestimmungen nach derselben Methode gefundenen Fluoridwerten sind im allgemeinen nur gering. Die Mittelwerte der Bestimmungen mit Kalium- und Natriumhydroxyd stimmen gut überein; sie ergeben nämlich 0.1411 g und 0.1415 g Fluor. Der Mittelwert der Titration mit Ammoniumhydroxyd ist etwas höher, nämlich 0.1428 g. Dafs die Unterschiede zwischen diesen Mittelwerten durch graduelle Änderung der abgelesenen Übergangsfarbe bedingt sind, ergibt sich durch Vergleich dreier Titrationsen, die nach Möglichkeit gleichzeitig ausgeführt wurden und bei denen die grösste Sorgfalt aufgewendet war, alle auf dieselbe Endfarbe zu titrieren.

Tabelle 2.
Vergleich gleichzeitiger Titrationsen in alkoholischer Lösung.

	Angew. Lösung in ccm	Gefund. Fluor in g
Titration mit NH_4OH	7.2	0.1414
„ „ KOH	10.71	0.1418
„ „ NaOH	9.13	0.1419

Demnach scheint es, daß die Ergebnisse bei der Neutralisation von Fluorkieselsäure praktisch nach allen drei Méthoden dieselben sind. Es muß jedoch betont werden, daß alle einem gemeinschaftlichen und konstanten Fehler unterworfen sind, der auf die Gegenwart von Fluorwasserstoff neben Fluorkieselsäure zurückzuführen ist. Wenn die erstere Säure vorhanden ist, so wird dadurch der scheinbare Wert der letzteren erhöht.

Mit diesen Titrationen in alkoholischer Lösung sind die Ergebnisse zu vergleichen, die durch Titration in wässriger Lösung erhalten wurden, wobei das Fluorsilikat vollständig in Fluorid verwandelt wurde.

Die folgende Tabelle enthält die Werte:

Tabelle 3.

Titration von Fluorkieselsäure in wässriger Lösung (nach OFFERMANN).

Angew. H_2SiF_6 in ccm	KOH- Lösung in ccm	NaOH- Lösung in ccm	Gefund. Fluor in g	Mittel in g
25	30.9	—	0.1358	0.1355
25	30.8	—	0.1353	
25	30.9	—	0.1358	
25	30.79	—	0.1353	
25	—	26.2	0.1357	0.1358
25	—	26.15	0.1355	
25	—	26.25	0.1360	
25	—	26.2	0.1357	
25	—	26.13	0.1354	
25	—	26.14	0.1354	

Es ist klar, daß die Titration von Fluorkieselsäure in wässriger Lösung mit Kalium- und Natriumhydroxyd übereinstimmende Resultate ergibt; der für Fluor gefundene Wert ist jedoch viel niedriger als bei Titration in alkoholischer Lösung. Dieses würde der Fall sein, wenn die Fluorkieselsäure Fluorwasserstoffsäure enthält, wie natürlich ist.

Bei dem analytischen Verfahren, wo Siliciumfluorid in eine alkoholische Lösung von Kaliumfluorid eingeleitet wird, ist die Bildung von Fluorwasserstoffsäure auf ein Minimum beschränkt und demnach muß die Titration der bei dieser Umsetzung freigemachten Salzsäure genau der tatsächlich vorhandenen Fluormenge entsprechen. Wird jedoch das Siliciumfluorid anstatt in die alkoholische Kaliumchlorid-

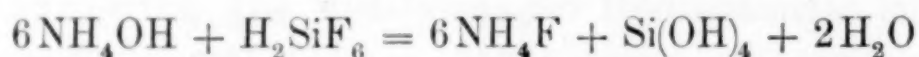
lösung in Wasser eingeleitet, so ist es erforderlich, die Reaktionsprodukte Fluorkieselsäure und Fluorwasserstoffsäure zusammen bis zur Bildung von Alkalifluorid zu titrieren, damit der erhaltene Wert richtig sei.

Die Einwirkung von Ammoniumhydroxyd auf Fluorkieselsäure in wässriger Lösung erweist sich als mit der von Natriumhydroxyd vergleichbar, und demnach ebenso mit der von Kaliumhydroxyd, obwohl die Hydrolyse des Fluorsilikats nicht ganz so vollständig zu sein scheint. In der Tabelle sind die Ergebnisse der vergleichenden Titrationsen zusammengestellt.

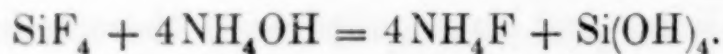
Tabelle 4.

Angew. H_2SiF_6 in ccm	NH_4OH [1 ccm = 0.006547] in ccm	Fluor, gef. durch NH_4OH in g	Fluor, gef. durch NaOH in g
25	31.04	0.2030	0.2057
25	31.00	0.2030	0.2057
10	12.39	0.0811	0.0823
10	12.42	0.0816	0.0823
10	12.42	0.0811	0.0823

Die folgende Gleichung stellt die Reaktion dar:



Wenn Siliciumfluorid in ammoniakhaltiges Wasser eingeleitet wird, wie in LIVERSIDGES Methode¹ zur Analyse von Fluoriden vorgeschlagen wurde, so findet offenbar fast vollständige Hydrolyse statt unter Bildung gefällter oder kolloidaler Kieselsäure nach der Gleichung:



Nach LIVERSIDGE kann Kaliumfluorsilikat durch Zusatz von Kaliumchlorid gefällt werden, nachdem die niedergeschlagene Kieselsäure durch Erhitzen der ammoniakalischen Flüssigkeit in Lösung gebracht ist. Nach meiner Erfahrung ist es nie möglich gewesen, auf diese Weise alle Kieselsäure zu lösen und der durch Zusatz von Kaliumchlorid mit oder ohne Alkohol enthaltene Niederschlag scheint Kieselsäure zu sein, die aus ihrer kolloidalen Lösung durch Zusatz von Elektrolyten gefällt wird.

¹ Chem. News 24, 266.

Die Abscheidung von Siliciumfluorid.

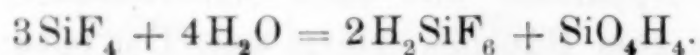
Bezüglich der Fehlerquellen, die auf unvollständige Abscheidung und Sammlung des Siliciumfluorids zurückzuführen sind, haben wir die Aussagen der bereits erwähnten Chemiker. Die Wichtigkeit, das Fluorid in feinsten Verteilung anzuwenden, Schwefelsäure von höchster Konzentration zu benutzen, die Schwefelsäuredämpfe, welche sich aus der Zersetzungsflasche entwickeln, in geeigneter Weise zu absorbieren und Quarz an Stelle der Kieselsäure bei der Zersetzung zu verwenden, ist von allen betont worden. Es sind verschiedene Formen von Apparaten verwendet worden und die Ergebnisse weichen stark voneinander ab, indem Fehler von 0.0010 bis 0.0050 g bei der Bestimmung von Fluor durch Absorption und Wägung des Siliciumfluorids nicht ungewöhnlich sind.

Beim Beginn der beschriebenen Untersuchung wurde zunächst festgestellt, welche Fehlergrenze zu erreichen ist bei der Anwendung eines einfachen Apparates und einer Schwefelsäure, die eine halbe Stunde lang bis zum Rauchen erhitzt war. Das entwickelte Siliciumfluorid wurde durch Absorption in einer alkoholischen Kaliumchloridlösung nach der Methode von PENFIELD¹ bestimmt und die freigemachte Salzsäure mit Kaliumhydroxyd titriert. Der benutzte Apparat umfasste folgende Teile: 1. Apparat zur Reinigung des Luftstromes, bestehend aus einer Waschflasche mit Schwefelsäure und zwei großen Trockentürmen mit geschmolzenem Calciumchlorid unten und einer Schicht Natronkalk darüber; 2. ein 100 ccm haltender Zersetzungskolben mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen, durch den ein Glasrohr vom Trockenzylinder auf den Boden des Kolbens ging, während ein anderes Rohr, welches von der Zersetzungsflasche ausging, zu einem großen leeren U-Rohr führte, in dem alle Schwefelsäure, die aus dem Zersetzungskolben entwich, kondensiert werden sollte; 3. ein Absorptionssystem, verbunden mit dem äußeren Schenkel des U-Rohres zur Kondensation der Schwefelsäure, das dem von BURK² beschriebenen sehr ähnlich war. Es bestand aus einem Probierrohr von 34 cm Länge und 2 cm Durchmesser, das einige Kubikzentimeter Quecksilber enthielt, in das ein Einleitungsrohr mit kapillarer Öffnung eintauchte. Das Reagenzrohr war im Winkel aufgestellt, um den Druck im System zu erniedrigen.

¹ *Amer. Chem. Journ.* 1, 27.

² *Journ. Amer. Chem. Soc.* 23 (1901), 825.

Vor Ausführung der Bestimmung wurde der Apparat zuerst sorgfältig getrocknet und das Absorptionsrohr mit einer gesättigten Lösung von Kaliumchlorid im 50% Alkohol gefüllt; sodann wurde das zu analysierende Material, das auf einem Uhrglas abgewogen war, durch einen Trichter mit kurzem Hals in den Zersetzungskolben gebracht und mit seinem 15fachen Gewicht von geglühtem Quarz und 50 ccm ausgekochter und im Exsikkator ausgekühlter Schwefelsäure versetzt. Der Zersetzungskolben wurde auf einer Eisenplatte erhitzt, und zwar in der Weise, daß ein Gefäß mit Schwefelsäure, welches dieselbe Wärmemenge empfing wie der Zersetzungskolben, eine Temperatur von 150° bis 160° hatte. Während des Erhitzens ging ein langsamer Luftstrom durch den Apparat. Bei der Reaktion im Zersetzungskolben entstand Fluorwasserstoffsäure, aus der sich bei Einwirkung auf das Siliciumdioxid Siliciumfluorid bildete. In den Absorptionsröhren reagierte Siliciumfluorid auf Wasser nach der Gleichung:



In Gegenwart von Kaliumchlorid und Alkohol wird die Fluorkieselsäure als Kaliumfluorsilikat gefällt, wobei eine entsprechende Menge Salzsäure entsteht.



Die Salzsäure titrierte man sodann mit einer Kaliumhydroxylösung, wobei Cochenille als Indikator diene. Eine Reihe von Versuchen wurde in der angegebenen Weise mit gewöhnlichem pulverisierten Fluorit ausgeführt. Das Erhitzen wurde in jedem Falle länger als zwei Stunden fortgesetzt, worauf alle Gasblasen aus der Säurelösung verschwunden waren; hieran läßt sich nach FRESSENIUS¹ und OFFERMANN² das Ende der Zersetzung erkennen.

Nach PENFIELD sind für die Zersetzung von 0.2 bis 1 g Fluorit zwei Stunden erforderlich. Nach FRESSENIUS sind zwei Stunden für 0.1 g, vier Stunden für 1.0 g notwendig.

(S. Tabelle 5, S. 165.)

Die Ursache für die Abweichungen in den Resultaten und die bisweilen großen Fehler in der obigen Versuchsreihe war nicht fest-

¹ Zeitschr. analyt. Chem. 6, 190.

² l. c.

Tabelle 5.

Nr.	CaF ₂ in g	Kiesel- säure in g	KOH in ccm (1 ccm = 0.01045 F)	Fluor berechn. in g	Fluor gefund. in g	Fehler bez. auf Fluor in g
1	0.5000	7.0	22.7	0.2432	0.2372	-0.0060
2	0.5000	7.0	22.56	0.2432	0.2357	-0.0075
3	0.5000	7.0	22.7	0.2432	0.2372	-0.0060
4	0.5000	7.0	23.15	0.2432	0.2419	-0.0013
5	0.5000	7.0	22.4	0.2432	0.2340	-0.0092
6	0.5000	7.0	21.7	0.2432	0.2277	-0.0155
7	0.5000	7.0	22.0	0.2432	0.2299	-0.0133
8	0.5000	7.0	21.7	0.2432	0.2267	-0.0165
9	0.5000	7.0	22.5	0.2432	0.2351	-0.0081

zustellen, als die Versuche ausgeführt wurden. Es wird jedoch später über diesen Punkt gesprochen werden.

Weiterhin wurden vollkommen klare schwachgrüne Fluoritkristalle untersucht. Das gepulverte Mineral gab bei der Behandlung mit Schwefelsäure die theoretische Menge von Calciumsulfat.

Tabelle 6.

Nr.	CaF ₂ in g	KOH in ccm	Ber. Fluor in g	Gef. Fluor in g	Fehler in Fluor in g	Zeit in Stund.	Temp. in °
(1 ccm = 0.01045 F)							
1	0.5000	21.77	0.2432	0.2274	-0.0158	6	150
2	0.5000	22.00	0.2432	0.2299	-0.0133	6	160
3	0.5000	31.77	0.2432	0.2274	-0.0158	3.25	
4	0.5000	23.6	0.2432	0.2466	-0.0034	6	
5	0.5000	22.15	0.2432	0.2314	-0.0118	6	180
6	0.5000	22.19	0.2432	0.2318	-0.0114	6	
7	0.5000	19.37	0.2432	0.2014	-0.0418	6	
8	0.5000	16.2	0.2432	0.1692	-0.0740	3	
9	0.5000	22.2	0.2432	0.2325	-0.0107		siedend
10	0.5000	21.25	0.2432	0.2220	-0.0212		

Bei Versuch 1 dauerte das Erhitzen sechs Stunden bei 150 bis 160°, bei Versuch 2 wurde das gepulverte Mineral mit Natriumkarbonat geschmolzen und das Gemisch in den Zersetzungskolben gebracht. Bei den Versuchen 2—8 liefs man die Temperatur auf 180° Grad steigen, wobei das leere U-Rohr in eine Kältemischung von Salz und Eis eingetaucht wurde. Blindversuche zeigten, dafs

unter diesen Umständen etwas Schwefelsäure mit übergang. Bei den Versuchen 9 und 10 wurde die Säure zum Sieden erhitzt und dann abgekühlt, bevor der Luftstrom hindurchging.

Der Einfluß gefällter Kieselsäure an Stelle von Quarzsand wurde sodann untersucht. Bei Versuch 1 war die Kieselsäure lufttrocken, bei 2 war sie stark gegläht:

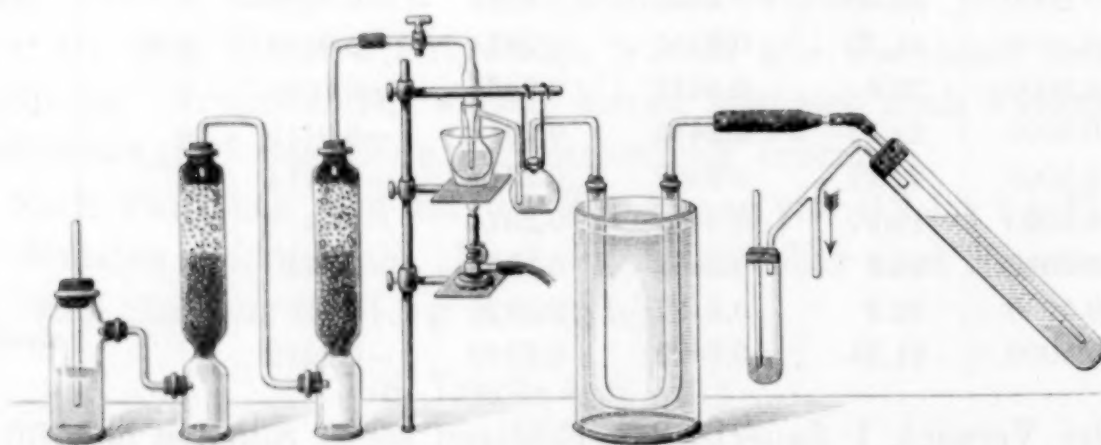
Tabelle 7.

Nr.	CaF ₂ in g	Kieselsäure in g	KOH in ccm	Ber. Fluor in g	Gef. Fluor in g	Fehler in Fluor in g
1	0.5000	7.0	6.4	0.2432	0.0668	0.1764
2	0.5000	7.0	21.2	0.2432	0.2215	0.0217

Diese Versuche zeigen, daß die geringe Wassermenge in der lufttrockenen Kieselsäure große Fehler in der gefundenen Fluoridmenge bedingen kann; sie legen den Gedanken nahe, daß sogar die geringe Wassermenge, die bei der Reaktion zwischen Schwefelsäure, Fluorid und Kieselsäure auftritt, die Ursache von Störungen sein kann.

Ein besonders für hohe Temperaturen geeigneter Apparat.

Da die Versuche, bei denen die Zersetzung bei Temperaturen von 150 bis 160° erfolgte, nur wenig Erfolg hatte, wurde ein Versuch gemacht, eine einfache und zweckmäßige Form eines Apparates zu finden, in dem die saure Mischung bis zum Sieden erhitzt



werden konnte, um dadurch die Entfernung des Siliciumfluorids und seine Überführung in das Absorptionssystem zu erleichtern. Nach einer Reihe von Versuchen, die zu diesem Zwecke ausgeführt waren, erwies sich das folgende Modell als am besten geeignet. Ein Glas-

stopfen, hergestellt durch Ausziehen eines Glasrohres von 1 cm Durchmesser und Anschmelzen enger Glasröhren an beiden Enden wird in einen Kolben von 70 ccm Inhalt mit Seitenrohr eingeschliffen. An einem Ende ist ein Glashahn angeblasen, das andere Ende reicht bis auf den Boden des Kolbens und das Seitenrohr des Kolbens ist mit einer Voitflasche verschmolzen. Die Länge des Rohres zwischen den beiden Kolben beträgt 17 cm, 12 cm von der Voitflasche entfernt, ist es im rechten Winkel gebogen. Das aus der Voitflasche herausleitende Rohr steht in Verbindung mit einer grossen leeren U-Röhre durch einen Gummistopfen. Ein anderes Rohr vom anderen Schenkel des U-Rohres geht in ein Schutzrohr mit Phosphorpentoxyd. Eine Gummiverbindung vereinigt das Schutzrohr mit dem oben beschriebenen Absorptionsapparat. In Verbindung mit dem letzteren ist ein Druckregulator, welcher aus einem T-Rohr besteht, dessen eine Öffnung durch einen Gummistopfen in ein Gefäß mit Quecksilber mündet. Die zweite Bohrung des Gummistopfens ist durch ein Glasrohr verschlossen, das im Quecksilber gehoben oder gesenkt werden kann. Die dritte Öffnung des T-Rohres führt zu einer Saugpumpe.

Vor der Ausführung einer Bestimmung ist der Apparat sorgfältig zu trocknen. Die Spitze des Einleitungsrohres wird dann unter die Oberfläche des Quecksilbers im Absorptionsrohr gebracht und in dieses destilliertes Wasser eingefüllt, wobei darauf gesehen wird, daß hinreichend Raum bleibt für die Erhöhung des Niveaus, wenn die Luftblasen in der Flüssigkeit aufsteigen. Sodann wird der Druckregulator mit dem Absorptionsrohr verbunden und so eingestellt, daß eine Drucksteigerung im Apparat vermieden wird, dagegen kein merkliches Vakuum eintritt. Nachdem das U-Rohr in ein Gefäß mit kaltem Wasser eingetaucht und mit dem Schutzrohr verbunden ist, wird das Mineral mit ungefähr der dreifachen Menge Quarzpulver in den Zersetzungskolben gebracht. Sodann wird soviel Schwefelsäure in die Voitflasche gebracht, daß das Einleitungsrohr vom Seitenansatz des Zersetzungskolbens verschlossen ist. Die zwei Flaschen werden so geneigt, daß die Säure die Verbindungsrohre bis zur Biegung benetzt. Ungefähr 40 ccm Schwefelsäure und einige Kapillarröhrchen von einem Millimeter Durchmesser, die 1 cm vom offenen Ende entfernt und am andern Ende verschlossen sind,¹ und zur Verhinderung des Stossens dienen, werden in den Zersetzungs-

¹ SCUDDER, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 25, 113.

kolben gebracht, der Stopfen schnell aufgesetzt und mit einem Tropfen Schwefelsäure geschmiert. Die verwendete Säure war eine halbe Stunde gekocht worden und während des Erkaltens mit einem trockenen Luftstrom behandelt. Um den Hals der Flasche wird ein dünner Streifen Asbest gewickelt und nach dem Schließen des Hahnes erhitzt man den Kolben in einem Radiator, der oben mit einem Stück Asbestpappe verschlossen ist.

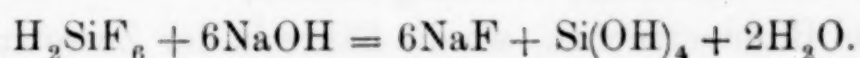
Beim Erhitzen werden Gasblasen abgegeben, die feste Masse steigt an die Oberfläche und weiterhin zeigt sich eine ölige Schicht im oberen Teil des Kolbens und im Überleitungsrohr. Beim Kochen wird diese Schicht durch einen weißen Niederschlag ersetzt, der vor den Säuredämpfen zurückweicht. Der Erfolg der Bestimmung hängt, wie wir gefunden haben, von der Entfernung dieses Niederschlages ab. Wenn das Rohr, nachdem die Säuredämpfe hindurch gegangen sind, klar und durchscheinend ist, so ist die Zersetzung beendet und nach dem Öffnen des Hahnes wird der Zersetzungs kolben auf 75° abgekühlt, worauf ein gereinigter Luftstrom zuerst langsam und dann schneller durch den Apparat gesaugt wird. Zur Entfernung der letzten Spuren Siliciumfluorid sind etwa 6 l Luft erforderlich.

DANIELS Vermutung,¹ daß der erwähnte Niederschlag ein Polymeres von Siliciumfluorid sei, scheint unbegründet zu sein. Viel wahrscheinlicher ist es, daß dieses Produkt durch teilweise Hydrolyse des Siliciumfluorids entsteht, welche durch das Wasser bewirkt wird, das sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf das Fluorid und SiO_2 wie erwähnt bildet. Der Vorgang der Bildung und der Hydrolyse von Siliciumfluorid wiederholt sich, bis das Wasser schließlich in der kalten Säure der Voitflasche absorbiert ist.

Wenn die saure Lösung vor vollständiger Zersetzung stößt, so kann etwas von dem Niederschlag aus der Röhre in die Voitflasche gelangen und dort unzersetzt bleiben. Das Stoßen macht es auch schwierig, die Säuredämpfe durch das Ableitungsrohr zu kochen. Aus diesem Grunde muß das Rohr zwischen den beiden Flaschen so kurz wie möglich sein. Es wurden unzulängliche Resultate erhalten, wenn das Rohr um die Hälfte länger war als angegeben. Wenn die Säure zum Zurücksteigen aus der Voitflasche neigt, so wird sie aufgehalten durch augenblickliches Öffnen des Hahnes, wodurch das Vakuum aufgehoben wird. Wenn bei diesem Punkte des Versuches der Druckregulator nicht in geeigneter Weise eingestellt

¹ Z. anorg. Chem. 38, 257.

ist, so können Säuredämpfe durch den Apparat in das Absorptionsrohr gesaugt werden. Die Zersetzung ist in 15—40 Minuten beendet. Das Ableitungsrohr wird sodann ausgewaschen und die Absorptionslösung in eine Flasche übergespült und mit Natriumhydroxyd¹ aus einer Alkalibürette mit Phenolphthalein als Indikator titriert, nach der Methode von OFFERMANN, die oben an dritter Stelle erwähnt ist.



Die folgenden Resultate wurden in der angegebenen Weise erhalten:

Tabelle 8.

Nr.	CaF ₂ in g	Quarz in g	NaOH in ccm	Ber. Fluor in g	Gef. Fluor in g	Fehler im Fluor in g
(1 ccm = 0.005123 F)						
1	0.3000	0.4	28.2	0.1459	0.1444	−0.0015
2	0.3000	0.4	28.35	0.1459	0.1452	−0.0007
3	0.3000	0.4	28.34	0.1459	0.1451	−0.0008
4	0.2500	0.4	23.5	0.1215	0.1203	−0.0012
5	0.3000	0.4	28.3	0.1459	0.1419	−0.0010
6	0.3000	0.4	28.37	0.1449	0.1453	−0.0006
	NaF					
7	0.3000	0.4	26.2	0.1356	0.1342	−0.0012
8	0.3000	0.4	26.44	0.1356	0.1355	−0.0001
9	0.3000	0.4	26.46	0.1356	0.1356	−0.0000
10	0.3000	0.4	26.3	0.1356	0.1347	−0.0009
11	0.3000	0.4	26.34	0.1356	0.1349	−0.0007
12	0.3000	0.4	26.3	0.1356	0.1347	−0.0009
		geglühte Kieselsäure				
13	0.3000	0.4	26.29	0.1356	0.1346	−0.0010
		Quarz				
14	0.3000	0.4	26.3	0.1356	0.1347	−0.0009
Ca = 40.1 Na = 23.04 F = 19 (Fehler −0.0008)						

Mit dem oben beschriebenen Apparat, in dem die Schwefelsäure in der Zersetzungsflasche gekocht werden kann, geht das gebildete Siliciumfluorid schnell in das Absorptionssystem über. Irgendwelche Produkte der teilweisen Hydrolyse von Siliciumfluorid, die sich im Zersetzungskolben oder der Röhre bilden, werden schliesslich in

¹ KÜSTER, *Z. anorg. Chem.* 41, 475.

Siliciumfluorid zurückverwandelt und man erhält regelmässige Resultate von ziemlicher Genauigkeit. Bei allen oben erwähnten Versuchen mit Ausnahme von 6 und 14 wurden ungefähr 2 g Phosphor-pentoxyd in die Zersetzungsflasche hineingebracht zu dem Zwecke, das bei der Reaktion gebildete Wasser zurückzuhalten. Die Ergebnisse der angeführten Versuche zeigen jedoch, daß das Phosphor-pentoxyd keine wesentliche Wirkung ausübt.

Bei drei Blindversuchen, wo die Säure in der Zersetzungsflasche bis zum Sieden erhitzt wurde, ergaben sich in jedem Falle Säure-mengen in der Absorptionslösung, die 0.0002 g Fluor entsprechen. Die angeführten Resultate sind demnach mit diesem kleinen Fehler behaftet.

New Haven, The Kent Chemical Laboratory of Yale University, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. August 1906.

Revision des Atomgewichtes von Kobalt.

4. Mitteilung:

Die Analyse von Kobaltchlorid.

Von

GREGORY PAUL BAXTER und FLETCHER BARKER COFFIN.¹

Vor einigen Jahren wurde das Atomgewicht des Kobalts in diesem Laboratorium durch Bestimmung der Verhältnisse von Kobaltbromid zu Silber und zu Silberbromid² und von Kobaltbromid³, Kobaltchlorid⁴ und Kobaltoxyd⁴ zu Kobalt festgestellt. Aus diesen Untersuchungen ergab sich als wahrscheinlicher Wert für das Atomgewicht des Kobalts die Zahl 58.995 ($A_g = 107.930$); die zufriedenstellendsten Werte waren bei der Analyse von Kobaltbromid erhalten worden. —

Die Bestimmung des Kobalts in Kobaltchlorid wurde durch Reduktion des Salzes im Wasserstoffstrom bewirkt. Da das Salz nicht im absolut reinen Zustande herzustellen war, so erwies es sich als notwendig, wegen der Verunreinigung Korrekturen anzubringen, so daß zu jener Zeit dem erhaltenen Werte 59.074 nur geringe Bedeutung beigemessen wurde.⁵

Bei der vorliegenden Untersuchung hat es sich gezeigt, daß man mit Hilfe der jetzt verwendbaren Quarzapparate das Salz in

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² RICHARDS und BAXTER, *Proc. Amer. Acad.* **33** (1897), 115.

³ RICHARDS und BAXTER, *Proc. Amer. Acad.* **34** (1899), 351.

⁴ RICHARDS und BAXTER, *Proc. Amer. Acad.* **35** (1899), 61.

⁵ Bei zwei Analysen wurde der Wert 59.044 gefunden unter der Annahme, daß das Atomgewicht des Chlors 35.456 ist ($A_g = 107.930$). Neue Bestimmungen in diesem Laboratorium von RICHARDS und WELLS (Publications of the Carnegie Institution, No. 28, 1905) haben gezeigt, daß der Wert der letzteren Konstanten in Wirklichkeit 35.473 beträgt. Diese Änderung im Atomgewicht des Chlors erhöht das Atomgewicht des Kobalts um 0.028.

größerer Reinheit als vorher darstellen kann; und die Analyse dieses neuen Materiales bestätigte in befriedigender Weise die früheren Analysen von Kobaltobromid sowie den Zweifel an den früher beim Chlorid erhaltenen Zahlen.

Reinigung der Materialien.

Kobaltochlorid: Die einfachste Methode, Kobaltosalze von anderen Metallen zu befreien, ist nach früheren Feststellungen die Fällung von Purpureokobaltchlorid. Diese Substanz ist in kalter Salzsäure nur wenig löslich, dagegen leicht löslich in heißem Ammoniak. Sie wurde hergestellt durch mehrtägiges Durchleiten von Luft durch eine ammoniakalische Lösung von käuflichem Kobaltchlorid und darauffolgenden Zusatz von überschüssiger Salzsäure. Das so gefällte Purpureochlorid wurde gesammelt und die Mutterlauge möglichst vollständig durch Filtration in einem großen Gooch-tiegel entfernt. Es wurde sodann in heißem, frisch destilliertem Ammoniak aufgelöst und die Lösung in konzentrierte destillierte Chlorwasserstoffsäure hineinfiltrierte. Nach dem Auswaschen mit Chlorwasserstoffsäure wurde das Produkt wie vorher auf einem Gooch-tiegel gesammelt.

Die endgültige Reinigung bestand in dreimaligem Umkristallisieren des Amines aus einer Lösung in reinstem, frisch destilliertem Ammoniak in einer Platinschale und Filtration durch einen Platintrichter in eine Quarzschale mit Chlorwasserstoffsäure, die mit Quarzkühler destilliert war. Wir trugen immer Sorge dafür, daß in der Quarzschale überschüssige Salzsäure vorhanden war, während die saure Lösung niemals mit Platin in Berührung kam, da sie wahrscheinlich freies Chlor enthielt. Das Produkt der dritten Fällung wurde auf einem Wasserbad getrocknet und dann durch Erhitzen auf 200° im Quarztiegel in einem Luftbad in Kobaltchlorid und Ammoniumchlorid verwandelt. Für den letzteren Zweck erwies Platin sich als ungeeignet, weil es während der Zersetzung des Amines etwas angegriffen wurde, während der Quarztiegel sein Gewicht nicht veränderte. Eine Temperatur, die zum Schmelzen des Amines ausreichte, wurde sorgfältig vermieden. Das noch im Kobaltchlorid vorhandene Ammoniumchlorid wurde durch Erhitzen des Salzes in einem Strom von Chlorwasserstoffgas entfernt. Auch während dieser Operation wurde die Hitze nur sehr langsam gesteigert, um Schmelzen des Salzes und dadurch bedingte Einschlüsse

von Ammoniumchlorid in geschmolzenem Kobaltchlorid zu vermeiden.¹ Das in dieser Weise hergestellte Kobaltchlorid wurde als Probe I bezeichnet.

Für die Lösung der zweiten Kobaltchloridprobe wurde das Kobaltamin nach wenigstens einmaliger Auflösung in Ammoniak und Fällung mit Salzsäure in einem Dampfbade mit überschüssiger Schwefelsäure erhitzt, bis alles Chlor und aller Chlorwasserstoff ausgetrieben war. Das so hergestellte Kobaltosulfat wurde dann in Wasser gelöst, die Lösung filtriert und ein grosser Überschuss von Ammoniak hinzugefügt. Um das Kobalt von Alkalien und Kieselsäure zu befreien, elektrolysierten wir diese ammoniakalische Lösung in einer Platinschale, wobei ein Platindraht als Anode, die Schale als Kathode diente. Den Kobaltniederschlag wuschen wir sorgfältig mit reinem Wasser und lösten ihn in Chlorwasserstoffsäure, die durch einen Quarkühler frisch destilliert war. Nach dem Eindampfen der Lösung zur Kristallisation wurde das Produkt zweimal umkristallisiert. Bei der dritten Kristallisation trockneten wir das Salz in einer Zentrifuge, wobei Platingoochtiegel als Körbe und Platintiegel zur Aufnahme der Flüssigkeit dienten. Jede Spur des etwa bei der Elektrolyse im Kobalt eingeschlossenen Sulfates wurde wirksam in dieser Weise entfernt, denn schon die Mutterlauge von der zweiten Kristallisation gab bei der Prüfung keine Reaktion auf Sulfate.

Nachdem die Oberflächenfeuchtigkeit in einem Exsikkator über Kaliumhydroxyd entfernt war, wurde das Salz in einem Achatmörser gepulvert und in einer Platinschale im Luftbad erhitzt, um das Kristallwasser zu entfernen. Die ersten Wassermoleküle gehen unter 50° fort und wenn man die Temperatur nicht höher steigert, ist es möglich, das Schmelzen des Salzes zu vermeiden. Von RICHARDS² ist gezeigt worden, dass ein in dieser Weise getrocknetes Salz in Form eines Skeletts zurückbleibt, welches die Entfernung des Wassers aus den innersten Teilen ermöglicht, während, wenn Schmelzen beim Trocknen eintritt, ein Teil des ursprünglichen Salzes in eine undurchdringliche Schicht von wasserfreiem Salz eingeschlossen wird, so dass weiteres Entweichen von Wasser unmöglich ist. Ausser bei den Analysen 3 und 11 vertrieben wir das zurückbleibende Kristallwasser beim schliesslichen Erhitzen des Kobalt-

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **46** (1903), 194.

² *Zeitschr. phys. Chem.* **46** (1903), 194.

chlorids in einem trockenen Strom von Stickstoff und Chlorwasserstoffgas. Auch hier blieb die Temperatur zuerst so niedrig, daß das Salz nicht schmolz. Nachdem scheinbar alles Wasser vertrieben war, steigerten wir die Temperatur auf 400° . Bei den Analysen 3 und 11 wurde alles Wasser im Luftbade entfernt.

Silber: Reines Silber stellten wir in der in diesem Laboratorium üblichen Weise folgendermaßen dar: Zu einer verdünnten Silbernitratlösung setzten wir überschüssige Chlorwasserstoffsäure, schüttelten das entstehende Silberchlorid mehrfach mit reinem Wasser und reduzierten es dann zu metallischem Silber durch eine Lösung von Natriumhydroxyd und Invertzucker. Nach sorgfältigem Auswaschen des Metalles mit Wasser wurde es auf Kohle mit dem Gebläse geschmolzen und die Stücke durch Abreiben mit Sand und Ätzen mit Salpetersäure gereinigt. Sodann wurden sie in frisch destillierter Salpetersäure gelöst, worauf die überschüssige Salpetersäure durch gleichfalls frisch destilliertes Ammoniak neutralisiert und das Metall sodann mit Ammoniumformiat gefällt wurde, das aus frisch destillierter Ameisensäure hergestellt war. Nachdem das Silber mit reinem Wasser ammoniakfrei gewaschen war, wurde es wieder in einem Kalkschiffchen vor dem Gebläse geschmolzen. Die Silberstücke reinigten wir dann mit Salpetersäure und wuschen sie mit Wasser. Schliesslich wurde das Silber elektrolytisch gefällt, wobei ein Teil desselben Anode war, während ein Stück reinstes Silber als Kathode benutzt wurde und eine konzentrierte Lösung eines der Silberstücke als Elektrolyt diente. Die elektrolytisch gefällten Kristalle wurden mit Wasser und Ammoniak gewaschen, getrocknet und auf einem Schiffchen von reinem Kalk in einem Porzellanrohre in elektrolytisch entwickeltem Wasserstoff geschmolzen. Die geschmolzenen Massen wurden mit einer feinen Säge in Stücke geeigneter Gröfse geschnitten und mehrfach mit verdünnter Salpetersäure gereinigt, bis die Säure nicht mehr auf Eisen reagierte, von dem Spuren von der Säge auf die Oberfläche des Silbers gelangt waren. Die Stücke waren außerdem mit Ammoniak und Wasser gereinigt, an der Luft getrocknet und dann auf 300° im Vakuum erhitzt und abgekühlt. Sie wurden aufbewahrt in einem Exsikkator mit Kaliumhydroxyd.

Analysenmethode.

Das in einem Platinschiffchen enthaltene Kobaltchlorid wurde zuerst in einem Strom von Chlorwasserstoffsäuregas in einem Hart-

glasrohr erhitzt. Ein von Dr. M. A. HINES für die Untersuchung über das Atomgewicht des Kadmiums¹ und Mangans² hergestellter Apparat, der aus zwei Reihen Türmen bestand, die entweder reinen trockenen Chlorwasserstoff, Stickstoff oder Luft lieferten, wurde für diese Untersuchung freundlichst zur Verfügung gestellt. Den Chlorwasserstoff erzeugten wir durch Eintropfen konzentrierter Schwefelsäure in konzentrierte Chlorwasserstoffsäure, trockneten ihn durch fünf Türme, die mit Perlen gefüllt waren, welche mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet waren. Stickstoff bereiteten wir durch Überleiten eines Gemisches von Luft mit überschüssigem Ammoniak über erhitze Rollen von Kupfergaze. Er wurde von Ammoniak befreit und weiter gereinigt durch Leiten durch drei Flaschen mit verdünnter Schwefelsäure und einen Turm mit Perlen, die mit Silbernitratlösung befeuchtet waren, zur Entfernung der Schwefelverbindungen, die von den Gummiverbindungen aus den Anfangsteilen des Apparates aufgenommen sein konnten. Zur Trocknung ging das Gas durch einen Turm mit festem Kaliumhydroxyd, dann durch drei Türme mit schwefelsäurefeuchten Perlen und schliesslich durch ein Rohr mit sublimiertem Phosphorpentoxyd. Die Luft wurde gereinigt durch einen Turm mit festem Kaliumhydroxyd, dann durch vier Türme mit Perlen, die mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet waren und schliesslich durch ein Rohr mit Phosphorpentoxyd.

Bei vorläufigen Versuchen, wo Kobaltochlorid in einer Atmosphäre von Chlorwasserstoffgas geschmolzen war, legierte sich das Platinschiffchen, welches das Salz enthielt, an der Oberfläche immer beträchtlich mit metallischem Kobalt. Diese Erscheinung wurde wahrscheinlich durch teilweise Dissoziation des Kobaltchloriddampfes bedingt, der sich immer in beträchtlicher Menge bildete, wenn das Salz kaum zum Schmelzen erhitzt wurde. Es war möglich, eine Temperatur von 400° zu erreichen, ohne dieser Schwierigkeit zu begegnen und deswegen wurde diese Temperatur bei der Herstellung aller Proben für die Analyse verwendet, obwohl das Salz hierbei nicht geschmolzen war.

Zuerst wurde das Salz sehr schwach in einem Chlorwasserstoffstrom mit wenig Stickstoff zusammen erhitzt, bis der grössere Teil

¹ BAXTER und HINES, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **27** (1905), 222. — BAXTER, HINES und FREVERT, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **28** (1906), 770.

² BAXTER und HINES, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **28** (1906).

von Ammoniumchlorid und Wasser ausgetrieben war, ohne daß das Salz schmolz. Sodann erhöhten wir die Temperatur und hielten sie schließlich wenigstens eine Stunde, gewöhnlich aber länger auf 400°. Nach Beendigung des Erhitzens wurde das Gemisch von Stickstoff und Chlorwasserstoff durch Stickstoff ersetzt und dieser wieder durch Luft, worauf das Schiffchen in das Wägegläschen gebracht wurde, ohne daß es mit der feuchten Luft in Berührung kam. Dies erfolgte mit Hilfe des Füllapparates, der für ähnliche Zwecke bei vielen Atomgewichtsbestimmungen in diesem Laboratorium gedient hat.¹

Das Wägegläschen mit dem Schiffchen und Salz wurde, nachdem es eine Zeitlang im Exsikkator neben der Wage gestanden hatte, gewogen. Dann wurde das Schiffchen in eine Flasche mit 250 ccm reinem Wasser gebracht und das Wägegläschen ausgespült, worauf das Waschwasser der Lösung in der Flasche hinzugefügt wurde. Eine Spur unlöslichen Rückstandes sammelten wir durch Filtration der Lösung durch ein dünnes Filter in die mit Glasstopfen versehene Fällungsflasche. Das Filter wurde in einem gewogenen Platintiegel verbrannt. Dieser Rückstand, der hauptsächlich aus Kobaltoxyd bestand, betrug nie mehr als 2 bis 10 mg. Bei den Analysen 1, 2, 9 und 10 wurde eine geringe Gewichtszunahme des Schiffchens durch beginnende Dissoziation des Salzes und Bildung einer Legierung im Schiffchen beobachtet. Die Zunahme betrug nur 0.05 mg bei den Analysen 1 und 9, 0.66 mg bei den Analysen 2 und 10. — In diesen Fällen wurde das Gewicht des Schiffchens nach dem Lösen des Kobaltchlorids in Wasser, Waschen und Trocknen bei 100° bestimmt und für die Berechnung benutzt. Diese zwei Analysen gaben Werte, die im wesentlichen mit denen der übrigen übereinstimmen.

Aus dem korrigierten Gewicht des Kobaltchlorids liefs sich sehr nahezu die erforderliche Menge des reinen Silbers berechnen. Dies wurde ausgewogen und in frisch destillierter Salpetersäure, die mit der gleichen Menge Wasser verdünnt war, in einem kleinen mit Kugelsäule zur Vermeidung von Verlusten durch Spritzen versehenen Kolben gelöst. Nach dem Verdünnen der Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser wurden die nitrosen Dämpfe durch schwaches Erhitzen ausgetrieben. Dann wurde die Silbernitratlösung, nachdem sie auf etwa 1% verdünnt war, langsam unter fortdauerndem Umrühren in die Lösung von Kobaltchlorid gegossen, die in der Fäll-

¹ RICHARDS und PARKER, *Proc. Amer. Acad.* **32** (1896), 59.

lungsflasche auf die gleiche Konzentration gebracht war, worauf der Kolben eine Zeitlang geschüttelt wurde. Fällung und darauf folgende Filtration des Silberchlorids wurden in einem Raum aus rotem Glas ausgeführt.

Nachdem die Lösung etwa zwei Tage unter gelegentlichem Schütteln gestanden hatte und die oben stehende Flüssigkeit fast vollkommen klar geworden war, wurden Teile von 25 ccm der Lösung mit $\frac{1}{100}$ n.-Lösung von Silbernitrat und Kaliumchlorid im Nephelometer¹ auf Überschufs von Chlor oder Silber geprüft, und wenn erforderlich, wurde entweder Silbernitrat- oder Kaliumchloridlösung von bekanntem Gehalt zugesetzt und das Schütteln und Prüfen wiederholt, bis die Silber- und Chlormenge äquivalent war. Die Prüfungslösungen brachten wir immer in den Fällungskolben zurück, da sie merkliche Mengen von Silberchlorid enthielten. Das Gewicht des schliesslich erhaltenen Silberchlorids wurde mit Rücksicht auf die neueingeführten Mengen korrigiert.

Nachdem der genaue Endpunkt gefunden war, wurde ungefähr $\frac{1}{10}$ g überschüssiges Silbernitrat zugefügt, um möglichst vollständige Fällung des Silberchlorids zu bewirken. Dann wurde die Flasche wieder geschüttelt und blieb bis zur völligen Klärung stehen. Der Silberchloridniederschlag wurde auf einem Goochtiigel gesammelt, nachdem er mehreremal mit einer verdünnten Lösung von Silbernitrat und schliesslich zehnmal mit reinem Wasser gewaschen war. Dann wurde er in einem elektrischen Ofen fünf Stunden lang auf 180° erhitzt, im Exsikkator abgekühlt und gewogen.

Um die noch vorhandene Feuchtigkeit im getrockneten Silberchlorid zu bestimmen, brachten wir es jedesmal so vollständig wie möglich in einen Porzellantiegel, wogen es, schmolzen es hierauf durch Erhitzen des kleinen bedeckten Tiegels in einem grossen Tiegel und wogen nochmals.

Obwohl das Filtrat und die silbernitrathaltigen Waschwässer fast frei von gelöstem Silberchlorid waren, enthielten die reinen Waschwässer merkliche Mengen dieses Stoffes. Das in dem Filtrat und den Waschwässern gelöste Silberchlorid bestimmten wir durch Vergleich mit einer Chloridlösung von bekanntem Gehalt im Nephelometer. Es ist neuerdings in diesem Laboratorium von RICHARDS und STÄHLER gefunden worden, dass man genauere Resultate erhält, wenn die Lösung zuerst mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht

¹ RICHARDS und WELLS, *Amer. Chem. Journ.* 31 (1904), 220.

und dann unmittelbar vor der Prüfung angesäuert wird.¹ Dies Verfahren wurde bei den meisten Analysen eingehalten. Die Prüfung fand kurz nach der Filtration statt, so daß die suspendierten Teile nicht Zeit hatten, sich abzusetzen.

Nachdem Filtrat und Waschwässer auf gelöstes Silberchlorid untersucht waren, filtrierten wir sie durch ein dünnes Filter, um eine geringe Menge von mechanisch aus dem Goochtiegel losgerissenem Asbest zu sammeln. Das Filter wurde mit Ammoniak ausgewaschen, um das Silbernitrat zu lösen, das sich eventuell darauf befand und das bei der Nephelometerprobe bestimmt war; sodann wurde es in einem gewogenen Platintiegel gegläht.

Für den größten Teil der Untersuchung kam eine kurzarmige Troemnerwage zur Anwendung, die bei einer Belastung von 50 g bis auf $\frac{1}{50}$ mg empfindlich war. Die goldplattierten Messinggewichte wurden dreimal sorgfältig bis auf $\frac{1}{100}$ mg geeicht und für keinen andern Zweck benutzt. Die Wägungen erfolgten durch Substitution mit Gegengewichten, die den zu wägenden Gegenständen nach Möglichkeit gleich waren.

Um die wirkliche Vakuumkorrektur für Kobaltochlorid anwenden zu können, bestimmte Herr Dr. M. A. HINES gleichzeitig mit der analogen Untersuchung über Mangan die Dichte dieses Stoffes. Das Salz wurde zuerst in einem Platinschiffchen im Strom von Chlorwasserstoffgas geschmolzen und dann das verdrängte Toluol in dem früher beschriebenen Pyknometer bestimmt.²

Dichte von CoCl_2 .		
Dichte des Toluols = 0.86166.		
Gew. von CoCl_2 im Vakuum	Gew. d. verdrängten Toluols im Vakuum	Dichte von CoCl_2 25° / 4°
4.8719 g	1.2522 g	3.352
4.6520	1.1991	3.343
		Mittel: 3.348

Die folgenden Vakuumkorrekturen kamen zur Anwendung: Kobaltchlorid: + 0.000215; Silber: - 0.000029; Silberchlorid, + 0.000073.

Ein Beweis für die Reinheit des Silbers und das Fehlen merklicher Okklusion durch das Silberchlorid erhält man aus der Beziehung zwischen der bei den Titrationen verbrauchten Silbermengen und dem gefundenen Silberchlorid. Im ganzen ergaben 29.46524 g

¹ RICHARDS, *Amer. Chem. Journ.* 35 (1906), 512.

² BAXTER und HINES, *Amer. Chem. Journ.* 31 (1904), 220.

Das Atomgewicht des Kobalts.

Reihe I. $\text{CoCl}_2 : 2\text{Ag}$. $\text{Ag} = 107.930.$ $\text{Cl} = 35.473.$

Nr. der Analyse	Probe von CoCl_2	Gewicht d. CoCl_2 im Vakuum in g	Gewicht d. Rückstandes in g	Gewichtsänderung des Schiffchens in g	Gewicht des Silbers im Vakuum in g	Gewicht des zugesetzten oder abgezogenen Silbers in g	Korr. Gewicht von CoCl_2 in g	Korr. Gewicht v. Silber in g	Atomgewicht v. Kobalt
1	I	1.09971	0.00007	+0.00005	1.82659	+0.00012	1.09959	1.82671	58.991
2	I	1.47808	0.00009	+0.00066	2.45404	-0.00006	1.47733	2.45398	59.005
3	II	3.84144	0.00011	0.00000	6.38106	-0.00025	3.84133	6.38081	59.005
4	II	3.64357	0.00015	0.00000	6.05223	+0.00009	3.64342	6.05232	58.999
5	II	2.96330	0.00015		4.92221	+0.00023	2.96315	4.92244	58.995
6	II	3.48435	0.00017		5.78776	+0.00039	3.48418	5.78815	58.991
7	II	3.29530	0.00007		5.47391	+0.00019	3.29523	5.47410	58.995
8	I	1.57670	0.00015		2.61889	+0.00016	1.57655	2.61905	58.992
Mittel									58.997

Reihe II. $\text{CoCl}_2 : 2\text{AgCl}$.

Nr. d. Analyse	Probe von CoCl_2	Gew. d. CoCl_2 im Vakuum in g	Gewicht d. Rückstandes in g	Gewichtsänderung d. Schiffchens in g	Gewicht von AgCl im Vakuum in g	Verlust beim Schmelzen in g	Gewicht des Asbests in g	Gewicht v. AgCl aus d. Waschwasser in g	Korr. Gewicht v. CoCl_2 in g	Korr. Gewicht v. AgCl in g	Atomgewicht v. Kobalt
9	I	1.09971	0.00007	+0.00005	2.42529	0.00011	0.00016	0.00142	1.09959	2.42676	59.009
10	I	1.47808	0.00009	+0.00066	3.25929	0.00028	0.00006	0.00188	1.47733	3.26095	58.988
11	II	3.84144	0.00011	0.00000	8.47596	0.00040	0.00000	0.00179	3.84133	8.47735	59.014
12	II	2.96335	0.00015		6.53901	0.00038	0.00035	0.00121	2.96315	6.54019	58.997
13	II	3.48435	0.00017		7.69032	0.00058	0.00017	0.00093	3.48418	7.69084	58.986
14	II	3.29530	0.00007		7.27146	0.00049	0.00018	0.00169	3.29523	7.27284	59.002
15	I	1.57670	0.00015		3.47946	0.00032	0.00011	0.00087	1.57655	3.48012	58.982
Mittel: 58.997											58.997
Mittel von Reihe I u. II:											58.997

Silber, 39.14905 g Silberchlorid, was einem Verhältnis von 100.000:132.865 entspricht. RICHARDS und WELLS fanden dies Verhältnis 100.000:132.867.

Es soll nicht unterlassen werden, darauf hinzuweisen, daß der beobachtete Wert für das Atomgewicht des Kobalts zu niedrig ausgefallen sein würde, wenn das aus dem Amin hergestellte Salz nach dem Erhitzen noch merkliche Mengen von Ammoniumchlorid enthalten hätte. Wenn andererseits das aus dem kristallisierten Salz hergestellte Chlorid Spuren von Wasser enthielt, so müßte das Resultat zu hoch werden. Das Mittel aller Werte, die mit einem Salz aus dem Amin erhalten wurden, ist 58.995, während das Mittel der Werte mit einem Salz aus dem kristallisierten Chlorid 58.998 ist. Die sehr geringe Differenz zwischen diesen Werten liegt innerhalb der Fehler der Bestimmungen. Offenbar war das Salz in allen Fällen frei von Ammoniumchlorid und Wasser. Das fast vollständige Fehlen von Ammoniumchlorid ergab sich auch aus zwei Versuchen, bei denen das Amin in einem Chlorwasserstoffstrom in der gewöhnlichen Weise erhitzt, das entstehende Produkt dann in Wasser gelöst und das Kobalt mit ammoniakfreiem Natriumhydroxyd gefällt wurde. In einem Falle wurde bei Anwendung von 1.76 g Kobaltchlorid in der filtrierten Lösung bei Prüfung mit NESSLERS Reagenz 0.00025 g Ammoniumchlorid, im andern Falle in 2.13 g Kobaltchlorid 0.00005 g Ammoniumchlorid gefunden. Diese Verunreinigung würde das beobachtete Atomgewicht um 0.004 im ersten Falle und nur um 0.001 im zweiten Falle erniedrigt haben. Der Mittelwert 0.003 ist genau der Unterschied zwischen den Mittelwerten der beiden Materialproben. Wird diese Korrektion bei den Analysen angebracht, wo das Kobaltamin zur Verwendung kam, so steigt der Mittelwert von Reihe 1 und Reihe 2 auf 58.998, eine Änderung, die zu vernachlässigen ist.

Einerlei, ob diese Korrektion angewendet wird oder nicht, der Mittelwert von Reihe 1 und 2 bestätigt sehr gut den Wert 58.995, der früher durch Analyse des Bromides erhalten wurde. Demnach kann für das Atomgewicht von Kobalt, wie früher, die Zahl 59.00, bezogen auf Silber gleich 107.930, angenommen werden.

Dem „CYRUS M. WARREN Fund for Research in Havard University“ sind wir für viele Platin-, Quarz- und andere Gefässe zu Dank verpflichtet.

Cambridge, Mass., Chemical Laboratory of Harvard College, 10. Aug. 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. August 1906.

Über die Kaustizierung von Natriumkarbonat und Kaliumkarbonat mit Kalk.

Von

M. LE BLANC und K. NOVOTNÝ.

Mit 1 Figur im Text.

Obzwar die Kaustizierung einen so wichtigen Prozefs der chemischen Technik darstellt und die Klagen über den unvollständigen Verlauf der Reaktion nicht verstummen wollen, finden sich doch in der Literatur wissenschaftliche Untersuchungen dieses Gegenstandes nur ganz spärlich. Einer älteren Arbeit von LUNGE und SCHMID,¹ welche nur rein experimentelle Tatsachen ohne theoretische Beurteilung enthält, folgten erst im verflossenen Jahre die Abhandlungen von LUCAS² (aus dem Nachlaß von BODLÄNDER), in welchen der Kaustizierungsvorgang physikalisch-chemischen Betrachtungen unterworfen wurde.

Wir selbst hatten bereits vor drei Jahren die Aufgabe in Angriff genommen, den erwähnten Vorgang eingehend zu untersuchen. Aus der Reaktionsgleichung $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons 2\text{NaOH} + \text{CaCO}_3$ ergibt sich, da $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und CaCO_3 als Bodenkörper vorhanden sind, die Gleichgewichtsbedingung $K = \frac{(\text{OH}')^2}{\text{CO}_3''}$. Diese Konstante läßt sich auch theoretisch aus den Löslichkeiten bzw. Löslichkeitsprodukten bei der entsprechenden Temperatur berechnen: $K = \frac{k_1}{k_2}$, wenn $k_1 = \text{Ca} \cdot (\text{OH}')^2$, $k_2 = \text{Ca} \cdot \text{CO}_3''$ die Löslichkeitsprodukte bedeuten. Bezeichnen wir die Löslichkeiten der Ca-Verbindungen durch $L_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 18 (1885), 3286.

² Z. f. Elektrochem. 11 (1905), 186 und Zeitschr. angew. Chem. 18 II, (1905), 1137.

und L_{CaCO_3} , so berechnen sich daraus die Löslichkeitsprodukte folgendermaßen:

$$\text{also } \text{Ca}'' = \frac{1}{2} \text{OH}' = L_{\text{Ca(OH)}_2}, \quad \text{Ca}'' = \text{CO}_3'' = L_{\text{CaCO}_3}$$

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{4 L_{\text{Ca(OH)}_2}^3}{L_{\text{CaCO}_3}^2}$$

Hierbei ist noch die unvollständige Dissoziation des Calciumhydroxyds zu berücksichtigen; sie ergibt sich bei 0° aus den von ARRHENIUS¹ zusammengestellten Gefrierpunktsbestimmungen zu 0.80. Bei 100° ist sie aus Siedepunktsbestimmungen nicht zu ermitteln wegen der Kleinheit der Siedepunktserhöhung. Da auch die Leitfähigkeit infolge ungenügender Grundlagen uns hierbei im Stiche läßt, so müssen wir zurzeit von der Bestimmung der Konstanten für diese Temperatur absehen. Bemerkt sei nur noch, daß nach HEROLD² der Dissoziationsgrad bei höherer Temperatur kleiner sein soll. Die Dissoziation des CaCO_3 nehmen wir als vollständig an, doch ist bei diesem Salze ein anderer Umstand in Betracht zu ziehen; es ist in wässriger Lösung bekanntlich stark hydrolytisch gespalten, daher ergibt sich aus seiner Löslichkeit in reinem Wasser ohne Berücksichtigung der Hydrolyse nicht der richtige Wert für die CO_3'' -Konzentration. Um ihn zu erhalten, muß der Grad der Hydrolyse bekannt sein.

Bestimmung der Hydrolyse des CaCO_3 .³

Über den Grad der Hydrolyse von CaCO_3 liegen nur wenig Anhaltspunkte vor. BODLÄNDER⁴ ist rein rechnerisch auf zwei verschiedenen Wegen zu ziemlich gut übereinstimmenden Werten für die Hydrolyse von BaCO_3 und CaCO_3 (für letzteres 80% und 83%) gelangt. Einen geeigneten Weg zur experimentellen quantitativen Bestimmung der hydrolytischen Spaltung der Erdalkalikarbonate haben GARDNER und GERASSIMOFF⁵ eingeschlagen. Sie bestimmten nämlich die Leitfähigkeiten gesättigter BaCO_3 -Lösungen in verdünnten Natronlauge, wobei sie die Konzentration der letzteren so lange steigerten, bis der auf das BaCO_3 entfallende Leitfähigkeitszuwachs konstant

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 1 (1887), 631.

² *Z. f. Elektrochem.* 11 (1905), 419.

³ Die experimentellen Bestimmungen wurden von Herrn RUBINSTEIN ausgeführt.

⁴ *Zeitschr. phys. Chem.* 35 (1900), 23.

⁵ *Zeitschr. phys. Chem.* 48 (1904), 359.

blieb, d. h. die Hydrolyse durch die genügend hohe OH' -Konzentration vollständig zurückgedrängt war. Wir bedienten uns aufer dieser Methode noch der direkten gewichtsanalytischen Bestimmung, bei höherer Temperatur kam nur letztere in Betracht.

Zu den Leitfähigkeitsmessungen wurde eine Zelle nach BÖTTGER¹ mit unplatinieren Pt-Elektroden verwendet. Das Leitfähigkeitswasser zeigte $\kappa_{18^\circ} = 0.44 \cdot 10^{-6}$ und $\kappa_{18^\circ} = 0.68 \cdot 10^{-6}$. Das Leitfähigkeitsgefäß wurde in einem Thermostaten von 18°C geschüttelt und während der Messungen in demselben auf einem besonderen Halter vertikal aufgehängt. Die Aufgüsse der Lösungsmittel wurden so oft gewechselt, bis sich die Leitfähigkeit der gesättigten Lösung nicht mehr änderte.

Nachdem die Leitfähigkeitsbestimmung in einer reinen wässrigen BaCO_3 -Lösung gute Übereinstimmung mit den Resultaten von GARDNER und GERASSIMOFF ergeben hatte, wurden zunächst die Leitfähigkeiten rein wässriger gesättigter Lösungen von Kalzit und kalt gefälltem CaCO_3 untersucht. Bei Kalzit ergaben sich für $\kappa_{18^\circ} \cdot 10^6$ die Werte: 27.55, 27.51, 27.42, 27.69, 27.59, 27.56, 27.72, 27.77, 27.89, im Mittel 27.63 und nach Abzug der sp. Leitfähigkeit des Wassers: $\kappa_{18^\circ} = 26.95 \cdot 10^{-6}$ — KOHLRAUSCH² findet $\kappa_{17.44^\circ} = 26.67 \cdot 10^{-6}$. Bei gefälltem CaCO_3 wurde gefunden für $\kappa_{18^\circ} \cdot 10^6$: 29.13, 29.19, 29.25, 29.31, 29.37 28.10, im Mittel 29.06, abzüglich der sp. Leitfähigkeit des Wassers: $\kappa_{18^\circ} = 28.38 \cdot 10^{-6}$, nach KOHLRAUSCH $\kappa_{17.38^\circ} = 28.28 \cdot 10^{-6}$. Es herrscht also zwischen unseren und den KOHLRAUSCHschen Werten eine befriedigende Übereinstimmung.

Die kohlensäurefreien NaOH -Lösungen wurden nach dem Verfahren von PAUL³ in gusseisernen Flaschen bereitet, indem in kohlensäurefreies Wasser in Wasserstoffatmosphäre Na-Metall eingetragen wurde. Durch Titration mit Methylorange und Phenolphthalein konnte kein Karbonat nachgewiesen werden.⁴

Die Konzentration der angewandten Laugen wurde von etwa 0.0001 n. bis zu 0.004 n. gesteigert; die Resultate sind aus der Tabelle 1 ersichtlich.

Zu diesen und allen folgenden Versuchen wurde nur Kalzit (klare Kristalle von Doppelspat) verwendet. Die ziemlich großen Schwankungen der letzten Werte sind wohl auf die relativ große Leitfähigkeit der

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **46** (1903), 531.

² *Zeitschr. phys. Chem.* **44** (1903), 237.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* **14** (1894), 109.

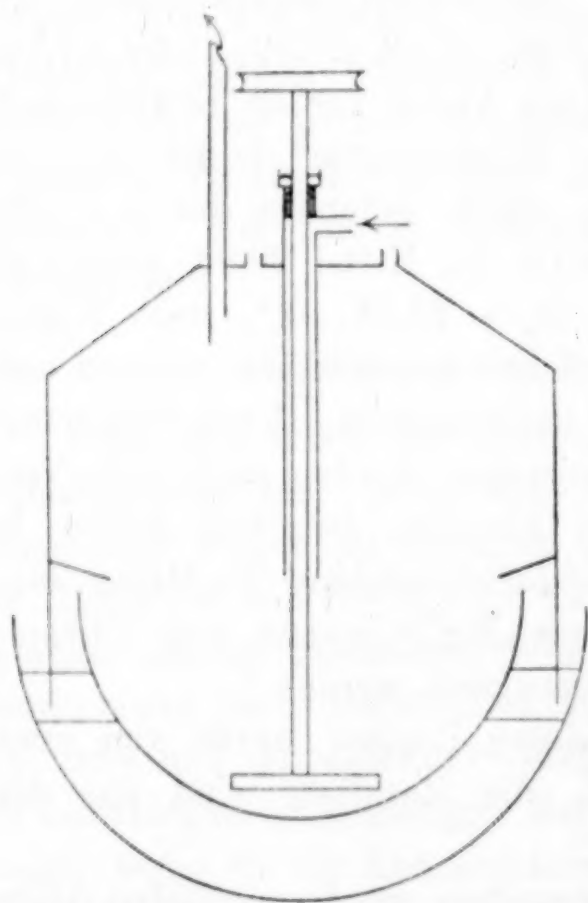
⁴ KÜSTER, *Z. anorg. Chem.* **13** (1896), 134.

Tabelle 1.

18° C $\kappa_{\text{NaOH}} \cdot 10^6$	$\kappa(\text{NaOH} + \text{CaCO}_3) \cdot 10^6$		$\kappa_{\text{CaCO}_3} \cdot 10^6$
		Mittelwerte	
34.41	52.90 bis 52.95	52.91	18.50
206.53	217.58 „ 217.62	217.60	11.07
275.30	283.83 „ 284.86	284.34	9.04
400.43	407.36 „ 407.42	407.40	6.97
509.47	514.89 „ 515.96	515.42	5.95 } Mittelwert
696.29	701.43 „ 703.70	702.56	6.27 } 6.11

Wenn für $A_{\infty} \frac{1}{2} \text{Ca}^{++} = 51.46$, $\frac{1}{2} \text{CO}_3^{--} = 60.0$ gesetzt wird, so berechnet sich aus dem Wert $\kappa_{\text{CaCO}_3} = 6.11 \cdot 10^{-6}$ die Löslichkeit zu 2.74 mg CaCO_3 pro 1 l.

konzentrierteren Natronlaugen im Vergleich zu dem auf das Kalzit entfallenden Leitfähigkeitsanteil und die damit verknüpfte Ungenauigkeit zurückzuführen.



Aus diesen Messungen können wir nun ohne weiteres das Löslichkeitsprodukt des nicht hydrolysierten CaCO_3 berechnen. Es ergibt sich aus dem Mittel der beiden letzten Werte (Tabelle 1) $\kappa_{18^\circ} = 6.11 \cdot 10^{-6}$ eine Löslichkeit von 2.74 mg CaCO_3 in 1 l.

Wie schon vorhin erwähnt, wurden auch rein analytische Löslichkeitsbestimmungen gemacht, sowohl in reinem Wasser wie in Natronlauge verschiedener Konzentration bei 18° und 95°–100° C. Die Sättigung geschah in einer ca. 3 bis 4 l fassenden Nickelschale, welche sich in einer größeren mit Öl beschickten Eischale befand. Über die Nickelschale war eine Glocke aus Nickelblech gestülpt, deren unterer Teil in das Öl tauchte. An passenden Stellen der Glocke waren Öffnungen für einen Rührer mit Hg-Verschluss, Thermometer, Heberohr, Zu- und Ab-Leitungsröhr für CO_2 -freie Luft angebracht (siehe Figur). Das Ableitungsröhr diente unter Umständen

als Rückflusskühler. Die in diesem Apparat unter sorgfältigem CO_2 -Ausschluss gesättigten CaCO_3 -Lösungen wurden klar abgehebert und zur Sicherheit noch filtriert, mit überschüssiger Salzsäure versetzt und eingeeengt. Nach Neutralisation mit Ammoniak wurde dann in üblicher Weise der Kalk als Oxalat gefällt und als CaO bestimmt. Zu jeder Analyse wurden 6—10 l der gesättigten Lösung verwendet. Die Temperatur von 95—100° C wurde durch Anheizen des Ölbad es erzeugt. Die Filtration der bei dieser Temperatur gesättigten Lösungen geschah auf einem Heißwassertrichter. Bei Zimmertemperatur konnte von ungesättigten und übersättigten Lösungen ausgegangen werden; es stellte sich derselbe Endzustand her. Über Einzelheiten gibt die Tabelle 2 Aufschluß.

Tabelle 2.

Löslichkeit von CaCO_3 in mg pro 1 l								Hydrolyse	
bei 18° C				bei 95—100° C				18° C	95—100° C
Mittelw.				Mittelw.					
in reinem Wasser				in reinem Wasser					
12.6	12.8	12.9	12.8	20.5	20.9	20.7			
in ca. 0.0001 n. NaOH				in ca. 0.0001 n. NaOH					
8.7	8.7	8.8	8.7	9.4	9.8	9.6			
in ca. 0.001 n. NaOH				in ca. 0.001 n. NaOH					
4.1	4.1	4.3	4.2	6.9	6.8	6.9			
in ca. 0.01 n. NaOH				in ca. 0.01 n. NaOH					
4.3	4.2	4.3		5.5	5.9	5.7	67 %	72 %	

Tabelle 3.

Temp.	Löslichkeit des CaCO_3 in mg in 1 l			Hydrolyse	
	in reinem Wasser	in NaOH-Lösung		berechnet	
		aus d. Leitfähigkeit. ber.	direkte Bestimmung	aus der Leitfähigkeit	aus der direkten Bestimmung
18° C	12.8	Mittelwert 3.5		80 %	67 %
95–100° C	20.7	2.7	4.2	—	72 %
			5.7		

Aus der Tabelle 3, in der die auf beiden Wegen erhaltenen Resultate und die daraus berechneten Werte der Hydrolyse nebeneinander stehen, ist zu ersehen, daß in Anbetracht der erheblichen

Fehlerquellen die Übereinstimmung zur Not befriedigend genannt werden darf. Was die von anderen Forschern für die Löslichkeit von CaCO_3 in reinem Wasser gefundenen Werte betrifft, so sei auf die Zusammenstellung in ABEGGS Handbuch II, 2, 157 verwiesen.

Berechnung der Gleichgewichtskonstanten.

Wir können nun zur theoretischen Berechnung der Gleichgewichtskonstanten für 18°C nach der Formel $K = \frac{4 \cdot L^3_{\text{Ca(OH)}_2}}{L'^2_{\text{CaCO}_3}}$ schreiten, wobei durch L'_{CaCO_3} die Löslichkeit des nicht hydrolysierten CaCO_3 bezeichnet wird; die Berechnung für 100° ist leider, wie schon angedeutet, infolge mangelnder Kenntnis des Dissoziationsgrades von Calciumhydroxyd nicht ausführbar.

Die Löslichkeit des CaO in reinem Wasser wurde schon mehrfach, jedoch mit schwankendem Resultat bestimmt.¹ Wir benutzen die von D'ANSELMES² gefundenen Werte, wonach 1 l bei 18° 1.19 g CaO (extrapoliert) enthält. Wir bekommen somit, wenn wir den bei 0° bestimmten Dissoziationsgrad des Calciumhydroxyds für 18° annehmen:

$$K_{18} = \frac{4 \cdot \left(0.80 \frac{1.19}{56}\right)^3}{\left(\frac{0.0035}{100}\right)^2} = 16040.$$

Ohne Berücksichtigung der Hydrolyse ergibt sich ein erheblich verschiedener Wert:

$$K_{18} = \frac{4 \cdot \left(0.80 \frac{1.19}{56}\right)^3}{\left(\frac{0.0128}{100}\right)^2} = 1200.$$

Kaustizierungsversuche.

Diese Versuche umfassen die Gleichgewichtsbestimmungen der Kaustizierung von 1, 2, 3n Soda- und Pottasche-Lösungen mit Kalk.

Wir suchten zumeist das Gleichgewicht von beiden Seiten zu erreichen, indem wir einerseits die Alkalikarbonat-Lösungen mit

¹ Z. f. Elektroch. 11 (1905). 420.

² Bull. soc. chim. Paris [3] 29 (1904), 936.

überschüssigem CaO , andererseits das gelöste Alkalihydroxyd mit überschüssigem CaCO_3 versetzten und so lange schüttelten, bis sich die Zusammensetzung der Lösung nicht mehr änderte. Die Soda- und Pottasche-Laugen wurden aus reinen Präparaten pro analysi von MERCK hergestellt. Auch das verwendete Ca-Karbonat war ein gefälltes reines Salz pro analysi von MERCK, enthielt jedoch ca. 0.1 % CaSO_4 . CaO wurde aus diesem CaCO_3 durch Glühen in Pt-Gefäßen gewonnen.

Die Herstellung der CO_2 -freien NaOH -Lösungen geschah ohne große Schwierigkeiten nach dem schon erwähnten Verfahren von PAUL. Bei Kalilauge bot jedoch dieser Weg wegen der Heftigkeit der Reaktion Schwierigkeiten, so daß wir schließlich folgenden einschlugen: Die karbonathaltige Kalilauge wurde mit etwas mehr Barytwasser, als dem Karbonatgehalt entsprach, versetzt, erhitzt, nach 24 Stunden die klare Flüssigkeit vom Niederschlag abfiltriert und das in Lösung befindliche Ba mit wenig überschüssiger Schwefelsäure ausgefällt. Nach wiederholter Filtration erhielten wir eine Lauge, die nur noch 0.2 % Karbonat nebst 0.3 % Sulfat und Spuren Ba enthielt. Diese Operation geschah natürlich unter Ausschluss von CO_2 in Wasserstoffatmosphäre. Bei den 2 und 3n Alkalilaugen konnten wir einfacher in der Art verfahren, daß wir die mit Alkohol gereinigten käuflichen Präparate nach mehrfachem Abspülen mit CO_2 -freiem Wasser in einem solchen Wasser in Wasserstoffatmosphäre lösten; sie lieferten Laugen mit nur 1.5—2.0 % Karbonat, die für unsere Zwecke genügten.

Da das Gleichgewicht im allgemeinen von der Temperatur abhängig ist, so dehnten wir unsere Untersuchungen auf verschiedene Temperaturen aus. Bei den Na-Verbindungen kamen außer Zimmertemperatur (20—25°) Temperaturen von 60°, 100°, 150° C in Anwendung, bei den Kaliverbindungen Zimmertemperatur und 100° C. Diese Temperaturen wurden teils in Wasserthermostaten, teils in Luftbädern erzeugt; auf große Konstanz der Temperatur brauchte keine Rücksicht genommen zu werden. Was die Reaktionsgefäße anbelangt, so mußte Glas wegen seiner Löslichkeit in Alkali ausgeschlossen werden, und es wurden Eisenbomben mit Deckel von 150—200 ccm Inhalt verwendet. Bei einigen Versuchen gelangten auch mit Silber gelötete Nickel-Erlenmeyerkölbchen mit eingeschliffenen Eisenstopfen zur Verwendung, beide Arten von Gefäßen mit gutem Erfolg. Die beschickten Gefäße wurden an einer horizontalen Welle des Thermostaten senkrecht zu dieser angebracht, so daß bei Um-

drehung der Welle für gutes Schütteln gesorgt war. Im einzelnen wurde wie folgt verfahren: Die Bomben wurden mit Lösung und einem Überschuss von 20–30 % an CaO bzw. mit überschüssigem CaCO_3 beschickt und in den Thermostaten eingelegt.¹ Nach bestimmten Zeiten wurden die Bomben aus dem Thermostaten genommen, eventuell möglichst rasch abgekühlt, ihr Inhalt schnell filtriert und analysiert.

Die Analyse der kaustizierten Laugen geschah mittels der titrimetrischen Methode von CL. WINKLER, indem zunächst die Gesamtalkalität mit Salzsäure und Methylorange, dann in einer anderen Probe nach Fällung des Karbonats durch BaCl_2 der Hydroxydgehalt mit Oxalsäure bzw. Salzsäure und Phenolphthalein bestimmt wurde. Diese Methode lieferte bei den konzentrierteren Lösungen bei genügendem Überschusse an BaCl_2 ² befriedigende Resultate. Bei 0.1 n. Lösungen wurde sie jedoch für unsere Zwecke unbrauchbar. Wir suchten zunächst den Übelstand in der Anwendung der zwei verschiedenen Indikatoren und trachteten diesen Fehler dadurch auszuscheiden, daß wir einerseits die Säurelösung mit beiden Indikatoren auf $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung einstellten und so für jeden Indikator einen besonderen Normalfaktor bestimmten, andererseits überhaupt die Anwendung von Methylorange vermieden und die Gesamtalkalibestimmung nach Zufügung überschüssiger titrierter Salzsäure und Auskochen der Kohlensäure durch Rücktitration mittels Barytwasser unter Anwendung von Phenolphthalein vornahmen. Der in letzterer Weise ermittelte Neutralisationspunkt in karbonathaltigen Laugen stimmte mit demjenigen, welcher sich aus Leitfähigkeitsbestimmungen ergab, vorzüglich überein. Es zeigte sich jedoch bald, daß der Fehler nicht in der Gesamtalkalibestimmung, sondern in der OH-Bestimmung lag. Aus einem bisher unerklärten Grunde wird nämlich die sonst ganz neutrale BaCl_2 -Lösung durch Zufügung von Na_2CO_3 , wobei BaCO_3 ausfällt, sauer; nur bei geringen Na_2CO_3 -Konzentrationen tritt infolge der verzögerten BaCO_3 -Ausfällung alkalische Reaktion auf (Tabelle 4).

Demzufolge wurde natürlich bei der OH-Bestimmung immer etwas weniger Säure verbraucht als es dem tatsächlichen Hydroxydgehalt

¹ Ist der Thermostat ein Luftbad, so empfiehlt es sich, falls bei 100° C gearbeitet wird, die Bomben in siedendem Wasser vorzuwärmen und erst dann in das Luftbad einzulegen.

² KÜSTER, *Z. anorg. Chem.* 13 (1896), 127. — NOVOTNY, *Z. f. Elektroch.* 11 (1905), 435.

Tabelle 4.

(St.)

Zu den einzelnen Lösungen wurde stets soviel 2 n. BaCl_2 -Lösung zugesetzt, daß nach Ausfällung der CO_3 noch ein Überschufs von 10 ccm 2 n. BaCl_2 verblieb.

Nr.	Zusammensetzung der Lösung		Aussehen der Lösung nach Zufügung von BaCl_2 und Phenolphthalein	Hinzugefügte Menge von 0.05 n. Ba(OH)_2 in ccm	Bemerkung
	ccm H_2O	ccm 0.1 n. Na_2CO_3			
1 ¹	99	1	bleibt rot	—	Diese Mengen waren nötig, um eben wieder eine rote Färbung zu erzeugen.
2	98	2	wird allmähl. farblos	2 Tropfen	
3	97	3	"	3 "	
4	96	4	farblos	0.2 ccm	
5	95	5	"	0.23	
6	90	10	"	0.30	
7	80	20	"	0.32	
8	70	30	"	0.35	
9	60	40	"	0.40	
10	50	50	"	0.40	
11	40	60	"	0.40	
12	0	100	"	0.38	
13 ²	90	10	"	0.35	

¹ Mit 0.3 ccm HCl bis farblos titriert.

² Bei diesem Versuche wurde ein Überschufs von 20 ccm 2 n. BaCl_2 verwendet.

der Lauge entsprach, und deshalb auch der Karbonatgehalt höher gefunden, wie besonders deutlich folgende Tabelle zeigt:

Tabelle 4a.

(M.)

Zu einer Mischung von 20 ccm 0.1 n. Ba(OH)_2 + 25 ccm 0.1 n. KCl wurden verschiedene Mengen K_2CO_3 zugesetzt, so daß der Karbonatgehalt betrug in %	Mittels der Titration nach WINKLER ergab sich der Karbonatgehalt zu %	Differenz
0	0.8	+0.8
1	2.1	+1.1
1	2.1	+1.1
1	2.3	+1.3
5	6.1	+1.1
5	5.8	+0.8

Infolge der durch diese Erscheinungen, die noch näher verfolgt werden sollen, bedingten Unsicherheit verzichteten wir auf die Untersuchungen in 0.1 n. Lösungen.

Versuchsergebnisse.

Die Ausbeute ist durch das Verhältnis $\frac{\text{OH}}{\text{Gesamtalkali}}$ bestimmt und in Prozenten ausgedrückt. Die Versuche wurden durchgeführt von den Herren MÜNDEL (M), SPANIER (Sp), v. STRITZKY (St), WESTIN (W) und dem einen von uns (N). Die Versuchsergebnisse sind in den nachstehenden Tabellen geordnet.

Tabelle 5.

100 ccm n. Na_2CO_3 + 4 g CaO .

	Versuchs- nummer	Temp. in ° C Zimmertemp.	Dauer	Ausbeute in %	Mittel- wert
N	1	20—25	35 Tage	98.8	98.8
	2	20—25	50	98.8	
	3	20—25	111	98.8	
W	4	20—25	42	98.8	98.8
N	5	60	3	99.3	99.2
	6	60	7	99.1	
	7	100	1 Stunde	99.1	
Sp	8	100	3	99.1	99.1
	9	100	17	98.9	
	10	100	20	98.8	
N	11	100	20	98.7	98.9
	12	100	40	99.2	
	13	150	2	99.5	
	14	150	5	99.1	

Tabelle 6.

100 ccm n. NaOH + 2 g CaCO_3 .

W	1	Zimmertemp.	42 Tage	98.8	98.8
N	2	60	2	99.6	99.2
	3	60	7	98.8	
	4	100	2 Stunden	99.6	
Sp	5	100	3	99.6	99.6
	6	100	17	99.0	
	7	100	17	99.1	
	8	100	17	99.0	
N	9	150	2	99.1	99.2
	10	150	4	99.2	

Tabelle 7.

100 ccm 2 n. Na_2CO_3 + 8 g CaO .

	Versuchs- nummer	Temp. in ° C	Dauer	Ausbeute in %	Mittel- wert
N	1	Zimmertemp.	35 Tage	96.7	97.2
	2	"	50	97.2	
	3	"	111	97.2	
	4	60	3	97.2	97.3
	5	60	7	97.3	
	6	100	1 Std.	97.8	97.5
	7	100	3	97.1	
St	8	100	4	96.7	96.8
	9	100	4	96.9	
	10	100	3 Tage	96.7	
	11	150	2 Std.	97.2	97.2
	12	150	5	97.1	

Tabelle 8.

100 ccm 2 n. NaOH + 4 g CaCO_3 .

N	1	60	2 Tage	98.1	98.1
	2	60	7	98.1	
	3	100	2 Std.	97.2	97.4
	4	100	4	97.5	
St	5	100	14	97.6	97.0
	6	100	14	97.4	
	7	100	44	97.5	
	8	100	8 Tage	97.0	
	9	100	8	97.0	
N	10	150	2 Std.	97.5	97.3
	11	150	4	97.1	

Tabelle 9.

100 ccm 3 n. Na_2CO_3 + 12 g CaO .

N	1	Zimmertemp.	50 Tage	92.4	93.6
	2	"	112	93.6	
	3	60	3	93.6	
	4	60	6	93.6	
	5	100	3 Std.	93.6	
	6	100	10	93.8	
St	7	100	20	93.4	93.3
	8	100	20	93.3	
	9	100	5 Tage	93.3	
N	10	150	2 Std.	93.2	93.3
	11	150	5	93.3	

Tabelle 10.

100 ccm 3 n. NaOH + 6 g CaCO₃.

	Versuchs- nummer	Temp. in °C	Dauer	Ausbeute in %	Mittel- wert
N	1	60	2 Tage	96.6	96.6
	2	60	7	96.6	
	3	100	3 Std.	95.2	
	4	100	10	95.6	
St	5	100	20	94.4	93.8
	6	100	20	94.3	
	7	100	4 Tage	93.9	
	8	100	4	93.7	
N	9	150	2 Std.	94.3	93.4
	10	150	5	93.4	

Tabelle 11.

100 ccm n. K₂CO₃ + 4 g CaO.

W	1	Zimmertemp.	42 Tage	98.1	98.8
M	2	100	16 Std.	98.8	
	3	100	36	98.8	
	4	100	120	98.8	
	5	100	120	98.6	

Tabelle 12.

100 ccm n. KOH + 2 g CaCO₃.

W	1	Zimmertemp.	42 Tage	98.2	98.7
M	2	100	20 Std.	98.8	
	3	100	20	98.7	
	4	100	24	98.6	
	5	100	24	98.8	

Tabelle 13.

100 ccm 2 n. K₂CO₃ + 8 g CaO.

W	1	100	4 Std.	97.4	97.3
	2	100	6	97.4	
	3	100	24	97.2	

Tabelle 14.

100 ccm 2 n. KOH + 4 g CaCO₃.

W	1	100	4 Std.	97.4	97.4
	2	100	6	97.4	
	3	100	24	97.3	

Tabelle 15.

100 ccm 3 n. K_2CO_3 + 12 g CaO .

	Versuchs- nummer	Temp. in ° C	Dauer	Ausbeute in %	Mittel wert
W	1	Zimmertemp.	40 Tage	91.4	
	2	"	60	92.1	
	3	100	4 Std.	87.5	
	4	100	8	91.3	
	5	100	24	92.5	92.5

Tabelle 16.

100 ccm 3 n. KOH + 6 g $CaCO_3$.

W	1	Zimmertemp.	40 Tage	97.0	
	2	"	60	95.4	
	3	100	4 Std.	92.9	
	4	100	8	92.6	
	5	100	24	92.2	92.2

Tabelle 17.

Ausgegangen von ca.	Temp. in ° C	NaOH-Mol in 1 l C_{NaOH}	Na_2CO_3 -Mol in 1 l $C_{Na_2CO_3}$	$\frac{C^2NaOH}{CNa_2CO_3}$	Ausbeute in %
n. Na_2CO_3	Zimmertemp.	0.9849	0.0061	159	98.8
"	"	0.9687	0.0059	159	98.8
n. $NaOH$	"	1.0476	0.0065	169	98.8
n. Na_2CO_3	60	0.9974	0.0035	284	99.3
"	60	1.0074	0.0045	226	99.1
n. $NaOH$	60	1.0100	0.0020	510	99.6
"	60	0.9974	0.0059	169	98.8
n. Na_2CO_3	100	0.9974	0.0047	212	99.1
"	100	0.9999	0.0046	217	99.1
n. $NaOH$	100	1.0174	0.0019	545	99.6
"	100	1.0048	0.0022	459	99.6
n. Na_2CO_3	150	0.9989	0.0026	399	99.5
"	150	1.0038	0.0048	210	99.1
n. $NaOH$	150	1.0447	0.0047	232	99.1
"	150	1.0383	0.0055	196	99.2
2 n. Na_2CO_3	100	2.0063	0.0224	180	97.8
"	100	2.0063	0.0302	133	97.1
2 $NaOH$	100	1.9373	0.0284	132	97.2
"	100	1.9648	0.0255	151	97.5
2 n. Na_2CO_3	150	2.0150	0.0286	142	97.2
"	150	2.0185	0.0304	134	97.1
2 $NaOH$	150	1.9240	0.0252	147	97.5
"	150	1.9215	0.0288	128	97.1
3 n. Na_2CO_3	150	2.8934	0.1056	79	93.2
"	150	2.9180	0.1052	81	93.3
3 n. $NaOH$	150	2.8047	0.0999	79	93.4

Tabelle 18.

Ausgegangen von ca.	Temp. in ° C	KOH-Mol in 1 l C_{KOH}	K_2CO_3 -Mol in 1 l $C_{\text{K}_2\text{CO}_3}$	$\frac{C_{\text{KOH}}^2}{C_{\text{K}_2\text{CO}_3}}$	Ausbeute in %
n. K_2CO_3	Zimmertemp.	0.9600	0.0093	99	98.1
n. KOH	"	1.0143	0.0096	107	98.2
n. K_2CO_3	100	0.9880	0.0060	162	98.8
n. KOH	100	0.9870	0.0065	150	98.7
2 n. K_2CO_3	100	1.8952	0.0252	143	97.4
"	100	2.0223	0.0289	142	97.2
2 n. KOH	100	1.9636	0.0266	145	97.4
"	100	2.0235	0.0280	146	97.3
3 n. K_2CO_3	100	2.8413	0.1152	70	92.5
3 n. KOH	100	2.8880	0.1229	68	92.2

Dafs die Ausbeuten sich mit steigender Konzentration des Karbonatgehaltes verschlechtern, wie aus den Tabellen 5 bis 16 ersichtlich ist, war eigentlich vorauszusehen, da in der Gleichung $K = \frac{(\text{OH}')^2}{\text{CO}_3''}$ die OH' -Konzentration sich im Quadrat befindet und demzufolge die CO_3'' -Konzentration mit steigender Konzentration nicht proportional mit OH' , sondern proportional dem Quadrat wachsen mufs, wodurch das Verhältnis: $\frac{\text{OH}}{\text{Gesamtalkali}}$ zuungunsten der OH verschoben wird. Es zeigt sich aber, dafs nicht nur die Ausbeute, sondern auch das Gleichgewicht selbst mit steigender Konzentration einen Rückgang erleidet, was sich besonders merklich macht durch die Abnahme der Gleichgewichtskonstanten bei den 3 n. Lösungen in den Tabellen 17 und 18, denen die Versuche von NOVOTNY, MÜNDEL und WESTIN zugrunde liegen. Die Berechnung dieser Konstanten in derartig konzentrierten Lösungen und ohne Berücksichtigung der Dissoziation ist ja eigentlich unzulässig; sie soll nur den grofsen Unterschied gegenüber der aus der Löslichkeit berechneten theoretischen Konstanten zeigen, der bei Berücksichtigung der unvollkommenen Dissoziation wohl nur gröfser, nicht kleiner würde.

Die Abweichung von der Theorie erscheint zwar stark, wenn man die Gleichgewichtskonstanten ins Auge fafst, jedoch gering, wenn man berücksichtigt, dafs z. B. bei den 1 n. Lösungen eine Verschiebung der Ausbeute von 99 % auf 99.99 % genügt, um die Abweichung verschwinden zu lassen. Ob bei ganz verdünnten Lösungen die Ausbeute praktisch = 100 % wird, mufs dahingestellt bleiben.

Vorläufige Versuche bei 0.1 n. Lösungen haben keine sicheren Anhaltspunkte für eine derartige Steigerung ergeben.

Man könnte noch daran denken, daß sich bei der Umsetzung von Karbonat mit Kalk eine viel löslichere CaCO_3 -Modifikation als die bisher bekannten Modifikationen bildet, wie es LUCAS (l. c.) annimmt, man hat jedoch keinen Grund für die Annahme bei der entgegengesetzten Umsetzung von Lauge mit gefällttem CaCO_3 , und da wir meistens von beiden Seiten zu denselben Ausbeuten gelangt sind, so muß auch die erste Annahme als unzulässig verworfen werden.

Um den Einfluß der verschiedenen Löslichkeit des Kalzits und Aragonits auf das Gleichgewicht zu prüfen, wurde bei den Versuchen Tabelle 5 Nr. 10 und Tabelle 6 Nr. 8 je 0.5 g Kalzit von vornherein zugesetzt, in den Versuchen Tabelle 5 Nr. 11 und Tabelle 6 Nr. 7 je 0.5 g Aragonit. Es fand keine merkliche Verschiebung des Gleichgewichtes statt.

Über den Einfluß der Temperatur geben uns besonders die Tabellen 5 bis 12 Aufschluß; eine mit Sicherheit nachweisbare Verschiebung der Ausbeute ist nicht festzustellen, die Schwankungen gehen kaum über die Versuchsfehler hinaus. Nur bei 1 n. K_2CO_3 -Lösungen ist eine kleine Verbesserung mit steigender Temperatur erkennbar. Jedenfalls können wir aus unseren experimentellen Ergebnissen schließen, daß die Wärmetönung der in Betracht kommenden Reaktionen sich nicht viel von Null unterscheidet.

Wir möchten jetzt kurz auf einen Vergleich unserer Resultate mit den von andern Forschern gefundenen eingehen und haben zu diesem Zweck eine Zusammenstellung in Tabelle 19 und 20 gemacht.

Tabelle 19.

Versuche von LUNGE:			Unsere Versuche		
100° C	Ausbeute in %		Ausbeute in %		100° C
5 % Na_2CO_3	99.0	99.2	99.3 ¹	98.9 ²	n. Na_2CO_3
10 „ „	97.2	97.4	97.4	96.9	2 n. „
16 „ „	93.7	94.0	93.7	93.6	3 n. „
150° C					150° C
10 % Na_2CO_3	97.06	97.5	97.2		2 n. Na_2CO_3
16 „ „	95.4	94.8	93.3		3 n. „

¹ Mittel aus den Versuchen von NOVOTNY.

² Mittel aus den Versuchen der anderen Herren.

Tabelle 20.

Normalität	Versuche von LUCAS:		Unsere Versuche:	
	Ausbeute in %		Ausbeute in %	
	18° C	25° C	Zimmertemp.	100° C
3	89.0	92.68	(92.1)	92.3
2.5	90.4	94.42		
2	92.7	94.14		97.3
1.5	93.3	93.87		
1	94.4		98.1	98.8

Daraus ist ersichtlich, daß eine gute Übereinstimmung mit LUNGE und SCHMID (l. c.) besteht, was beweist, daß die genannten Herren in der kurzen Versuchsdauer (1 Stunde) tatsächlich zu Gleichgewichten gelangt waren. Nur die Werte in der letzten Reihe weichen stärker ab. Hingegen zeigen unsere bei Kali erhaltenen Werte ganz beträchtliche Abweichungen von den von LUCAS (l. c.) veröffentlichten. Wir erhielten für normale Lösung bei Zimmertemperatur (20—25°) eine Ausbeute von 98.1 %, also eine erheblich höhere als die von LUCAS bei 18° C. Nach der kleinen Steigerung, welche die Ausbeute der 1.5 n. Lösung bei 25° gegenüber 18° bei LUCAS zeigt, ist es auch nach den LUCASSchen Versuchen nicht anzunehmen, daß die 1 n. Lösung ein so gewaltiges Anwachsen der Ausbeute mit der Temperaturerhöhung auf 25° erfahren würde. Im übrigen ist zu betonen, daß unsere Versuche bei 1 n. Lösungen überhaupt eine nur ganz geringe Erhöhung der Ausbeute bei einer Temperaturerhöhung von Zimmertemperatur auf 100° zeigen. Bei 3 n. Lösungen haben wir bei Zimmertemperatur nicht das Gleichgewicht von beiden Seiten erreicht, sind jedoch von Karbonat ausgehend zu 92.1 % Ausbeute gelangt, während bei 100° das Gleichgewicht bei 92.3 % liegt. Daraus folgt, daß das Gleichgewicht bei niedriger Temperatur keinesfalls tiefer liegen kann als bei höherer. Den Grund für die erheblichen Abweichungen müssen wir darin sehen, daß LUCAS bei seinen Bestimmungen nicht den Gleichgewichtszustand erreicht hat. Denn aus seiner Abhandlung ist nicht mit Sicherheit zu ersehen, daß er zu den angegebenen Werten von beiden Seiten gelangt ist; eine darauf bezügliche Bemerkung ist unverständlich.¹ Auch die Angaben über die Konzen-

¹ Auf S. 1041 in der LUCASSchen Arbeit wird betreffs einer 6 n. $\text{K}(\text{OH})\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung, welche zunächst mit Strontiumoxydhydrat kaustiziert und dann wieder bei 25° mit CaCO_3 karbonisiert wurde, auf ein Resultat der Tabelle 2 hingewiesen. Tabelle 2 enthält die Versuche von LUNGE. Aber auch in der vielleicht in Betracht kommenden Tabelle 4 findet man die betreffenden Zahlen nicht.

tration der Versuchslaugen sind ziemlich unbestimmt, denn rechnet man nach den in den Tabellen angegebenen Molekularkonzentrationen die Äquivalentkonzentrationen nach, so kommt man besonders bei den konzentrierteren Lösungen zu viel niedrigeren Werten als sie in der ersten Spalte angegeben sind. Die Tabellen 17 und 18 lassen erkennen, daß es sich bei unseren Versuchen bei Feststellung der Gesamtkonzentration um Schwankungen von nur selten über 1 % handelte, wogegen die Konzentrationen bei LUCAS eine auffallend regelmäßige Verschiebung von ca. 16 % aufweisen, so daß dieser Unterschied schon in den Grenzen der verschiedenen angewandten Versuchskonzentrationen liegt.

Technische Betrachtungen.

Wie schon eingangs erwähnt wurde, hat der untersuchte Vorgang in der Technik eine sehr ausgedehnte Verwendung gefunden. Um Verdampfungskosten zu sparen, war man seit langem bemüht, möglichst konzentrierte Karbonatlaugen der Kaustizierung zu unterwerfen, doch erhielt man dabei schlechtere Ausbeuten in Übereinstimmung mit unseren Gleichgewichtsbestimmungen. Da erschienen in den Jahren 1877 bis 1879 mehrere Patente: PARNELL (Engl. P. Nr. 4144, 1877; Nr. 2203, 1878; Deutsch. P. Nr. 3580) — WELLS (Engl. P. Nr. 3803, 1879) — MENZIES (Engl. P. Nr. 3804, 1879) (LUNGE: Handb. d. Sodaindustrie II., Aufl. 2. S. 643) über die Kaustizierung unter Druck, unter denen das PARNELLSche hervorgehoben sei. PARNELL behauptet, bei einem Druck von 2.5 bis 3 Atm. und 4 bis 6stündiger Versuchsdauer Laugen vom spez. Gewicht 1.20 (mehr als 3 n.) zu über 96 % kaustizieren zu können, während die Technik bis dahin selbst bei Laugen von nur 1.10 spez. Gewicht (ca. 2 n.) nicht höher als zu 92 % gelangt war (LUNGE l. c.). Obwohl dieses Patentverfahren sich nicht bewährt hatte, nahm im Jahre 1882 HERBERTS ein englisches Patent Nr. 3577 ebenfalls auf Kaustizierung unter Druck. Später nahm derselbe ein deutsches Patent (Nr. 34492) auf Kaustizierung unter Druckverminderung.

Um in diese Wirrnis Licht zu bringen, kaustizierten LUNGE und SCHMID in der schon erwähnten Arbeit Sodalaugen in geschlossenen Kupferröhren bei 150° C und fanden, daß der Druck keinen merklichen Einfluß auf die Ausbeute ausübt. Auch unsere Ergebnisse beweisen, daß weder die erhöhte Temperatur noch der relativ geringe Druck, welcher unter diesen Umständen sich bei

reinem Wasser auf über 4 Atm. stellen würde, das Gleichgewicht beeinflussen. Dies ist auch ganz einleuchtend, denn es könnten hier nur Drucke, welche eine merkbare Volumänderung herbeizuführen imstande sind, eine Verschiebung des Gleichgewichtes verursachen.

Selbst im Jahre 1898 wurde noch ein DRP. Nr. 99344 von BACON genommen, welcher bei der Kaustizierung mittels Strontiumhydrates unter Druck vorteilhafte Ausbeuten erzielen wollte. Von weiteren Patenten seien zunächst die amerikanischen Patente Nr. 604670, 1897 von F. B. STRUNZ und Nr. 605102, 1897 von W. F. JOBBINS (HÖLBLING: Fortschritte in der Fabrikation der anorganischen Säuren, der Alkalien usw. S. 390, 391) erwähnt, die durch die Form der Kaustizierungsgefäße und zweckdienliches Dampfeinblasen eine möglichst gute Rührung zu bewerkstelligen bemüht sind. Im DRP. Nr. 81923, 1894 sucht H. NEUENDORF durch Vorkaustizieren der Karbonatlaugen mit schon verwendetem Kalkschlamme und nachfolgendem Zuendekaustizieren mit frischem CaO eine gute Ausnützung des Kalkes und eine möglichst rasche und weitgehende Umsetzung zu erzielen.

Über den Wert der oben erwähnten Patente kann man sich leicht ein Urteil bilden. Dafs eine Drucksteigerung auf 3 Atm. für die Ausbeute ohne Bedeutung ist, haben wir bereits hervorgehoben, und wir müssen es für ausgeschlossen halten, bei 3 bis 4 n. Lösungen eine Ausbeute von 96 $\frac{0}{0}$, wie PARNELL sie erhalten haben will, zu erzielen, da wir bei nur 3 n. Lösungen das Gleichgewicht bei 100° bei 93.3 $\frac{0}{0}$ Ausbeute gefunden haben. Das Bestreben in der Technik kann nur dahin gehen, den von uns bestimmten und dem Gleichgewicht entsprechenden Ausbeuten in kürzester Zeit möglichst nahe-zukommen, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit möglichst grofs zu machen. Dazu dienen: Hohe Temperatur, gute Rührung, grofser Kalküberschuß. Auf diese Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit laufen die Patente von STRUNZ, JOBBINS und NEUENDORF hinaus.

Wir selbst haben einige Versuche im gröfseren Mafsstabe mit technischem Kalk¹ und 2.5 n. Sodalösungen wie sie in der Technik üblich sind, angestellt. Da wir für 2.5 n. Lösungen das Gleichgewicht nicht bestimmt hatten, holten wir dies zunächst unter Be-

¹ Der Kalk wurde uns in liebenswürdiger Weise von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen zur Verfügung gestellt; er enthielt 95.2 $\frac{0}{0}$ CaO.

nutzung der reinen früher angegebenen Reagenzien und der eisernen Bomben nach. Die Resultate fügen sich in die früheren, wie Tabelle 21 zeigt, gut ein.

Tabelle 21.

100° C		100 ccm 2½ n. Na₂CO₃ + CaO. (W).	
Versuchsnummer	Dauer	Überschuß an CaO	Ausbeute in %
1	2 Std.	25 %	87.1
2	24	25	95.7
3	2	50	95.7
100 ccm 2½ n. NaOH + 5 g CaCO₃.			
4	24 Std.	—	95.8

Bei Verwendung von technischem Kalk und Kristallsoda wurde, wie zu erwarten, der gleiche Wert erreicht:

Tabelle 22.

100° C		2.5 n. Na₂CO₃ + Kalk. (W).	
Versuchsnummer	Dauer	Überschuß an CaO	Ausbeute in %
1	8 Std.	36 %	87.3
2	2	63	70.2
3	8	63	95.7
4	2	95	95.2
5	8	95	95.6

Darauf schritten wir zu den Versuchen in größerem Maßstabe. Wir behandelten 10 Liter von der besagten Kristallsodalösung in einem Eisenblechtopf mit technischem Kalk in wechselndem Überschuß unter Dampfeinblasen am Boden des Gefäßes, wodurch eine sehr gute Rührung bewirkt wurde (sogar eine viel bessere als bei den Bomben durch Rotation, was aus dem Vergleich der Tabelle 22 und 23 hervorgeht. Die erstere gibt auch ein Bild von der Wirkung des CaO-Überschusses.) Die Tabelle 23 zeigt, daß man schon bei 5% Kalküberschuß bei guter Rührung bereits nach einer halben Stunde das Gleichgewicht nahezu erreichen kann. Auf Grund dieser Versuche können wir LUNGE und SCHMID vollkommen beistimmen, daß die Verbesserung des Verfahrens hauptsächlich durch möglichst gute Rührung erstrebt werden muß: sie zeigen aber zugleich, daß sich die Maximalausbeuten auch im Großbetrieb müssen erreichen lassen.

Tabelle 23.

10 l 2.5 n. Na_2CO_3 + Kalk (W).

Versuchsnummer	Dauer	Überschufs an Kalk in %	Ausbeute in %	Bemerkungen
1	2 Std.	95	95.6	auf 95° vorgewärmt. Nur die 1. Stde. Dampf durchgeleitet, dann mit einem Glasstab gerührt, Konz. blieb konst.
2	2	95	95.3	ohne Vorwärmen, sogleich Dampf eingeleitet, nach $\frac{3}{4}$ Stde. 90° C, Konz. von ca. 2.5 auf 2.08 n. gesunken.
3	2	70	95.3	ohne Vorwärmen, Dampf 1 Stde. eingeleitet, dann gerührt, Konz. konst.
4	1	70	95.5	vorgewärmt auf 70° C, Dampf eingeleitet. Konz. konst.
5	1	10	94.6	vorgewärmt auf 70° C, Dampf eingeleitet. Konz. von ca. 2.5 auf 2.70 n. gestiegen
	2	10	94.8	Konz. von ca. 2.5 auf 2.72 n. gestiegen
6	$\frac{1}{2}$	5	93.6	Konz. von ca. 2.5 auf 2.66 n. gestiegen
	1	5	94.9	Konz. von ca. 2.5 auf 2.66 n. gestiegen
	2	5	94.8	Konz. von ca. 2.5 auf 2.73 n. gestiegen

Schließlich wollen wir noch einer möglichen Verlustquelle an Soda gedenken, die in der Bildung einer unlöslichen Doppelverbindung, des sogenannten Gay-Lussits $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bestehen könnte. Bei Anwendung der Phasenregel auf das vorliegende System würden wir bei vier Bestandteilen: CaO , CO_2 , Na_2O , H_2O 5 Phasen: Ca(OH)_2 , CaCO_3 , $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Lösung, Dampf d. h. ein vollständiges Gleichgewicht haben. Es kann also, wenn Druck und Temperatur festgelegt sind, der Gay-Lussit nur mit einer einzigen Sodakonzentration im Gleichgewicht sein. Anders wäre die Sachlage, wenn nicht eine neue Verbindung, sondern eine feste Lösung sich bildete. In diesem Fall hätten wir eine feste Phase weniger und demnach unvollständiges Gleichgewicht.

Jeder der beiden Vorgänge ist mit einer Abnahme der Gesamtalkalität der Lösungen verknüpft. Bei unsern Gleichgewichtsversuchen konnten wir eine merkliche Abnahme nicht wahrnehmen. Vorübergehend trat jedoch eine solche auf bei orientierenden Reaktionsgeschwindigkeitsversuchen in 3n. Na_2CO_3 bei 25°, bei geringeren Konzentrationen fehlte die Er-

Tabelle 24.

Beschickung: 100 ccm 3 Na₂CO₃ + 12 g CaO.

Dauer	Auf 5 ccm d. alkal. Lösg. verb. ccm einer 0.2492 n. HCl	Na ₂ CO ₃ -Gehalt in % d. ursprüngl. Gehaltes
(ursprüngl. Titer)	60.3	
2 Std.	55.0	67.1
4	54.4	50.9
6	54.4	36.3
24	55.1	20.2
48	57.3	16.0
72	58.5	14.6
120	(61.5)?	12.6

scheinung. Über den Verlauf gibt die Tabelle 24 Aufschluß. In einer nach 5 Stunden Rührung entnommenen Probe konnten wir die der Gesamtalkaliabnahme ungefähr entsprechende Menge Soda in dem Niederschlage wieder finden. Die Alkalitätsabnahme ging mit fortschreitender Kaustizierung durch ein Maximum hindurch, um schließlich zu verschwinden. Dieser Befund ist wohl vereinbar mit dem Auftreten von Gay-Lussit, wenn auch die Möglichkeit einer festen Lösung nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen ist. Genaueren Aufschluß werden weitere Versuche geben.

Zusammenfassung.

1. Die Löslichkeit und die hydrolytische Spaltung des CaCO₃ wurden bei 18° und 100° bestimmt.
2. Die Gleichgewichtskonstante der Kaustizierung von Na₂CO₃ und K₂CO₃ durch Kalk wurde aus den Löslichkeiten von CaO und CaCO₃ berechnet.
3. Dieselbe Gleichgewichtskonstante wurde experimentell direkt bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen bestimmt.
4. Im Anschluß an die Resultate wurden die Verhältnisse in der Technik besprochen.

Karlsruhe, Institut f. phys. Chemie u. Elektrochemie der Techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. August 1906.

Revision des Atomgewichtes von Mangan.

Von

GREGORY PAUL BAXTER und MURRAY ARNOLD HINES.¹

Die folgende aus CLARKES „Recalculation of the Atomic Weights“² entnommene Tabelle gibt eine kurze Übersicht über die bisher am Mangan ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen, die mehr als historisches Interesse besitzen.

O = 16.000.

BERZELIUS, *Ann. Phys. u. Chem.* 18 (1830), 74.

MnCl₂ : 2 AgCl 55.12

TURNER, *Trans. Roy. Soc. Edinb.* 11 (1831), 143.

MnCl₂ : 2 AgCl 54.92

DUMAS, *Ann. Chem. Pharm.* 113 (1860), 25.

MnCl₂ : 2 Ag 54.98

VON HAUER, *Journ. prakt. Chem.* 72 (1857), 360.

MnSO₄ : MnS 54.91

SCHNEIDER, *Ann. Phys. u. Chem.* 107 (1859), 605.

Mn : 2 CO₂ 54.03

RAWACK, *Ann. Phys. u. Chem.* 107 (1859), 605.

Mn₃O₄ : H₂O 54.08

DEWAR and SCOTT, *Proc. Roy. Soc.* 35 (1883), 44.

AgMnO₄ : Ag 54.86

AgMnO₄ : 2 KBr 55.02

MARIGNAC, *Arch. Sci. Phys. et Nat.* [3] 10 (1883), 21.

MnO : MnSO₄ 55.01

WEEREN, *Disseration*, Halle (1890).

MnO : MnSO₅ 55.00

MnS : MnSO₄ 55.00

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² SMITH, *Misc. Coll., Constants of Nature.* Part. V. S. 283, (1897).

Aus diesen Zahlen berechnete CLARKE als wahrscheinlichsten Wert 54.987.

Die gute Übereinstimmung des größeren Teiles dieser Bestimmungen ist offenbar; die Versuche von SCHNEIDER und RAWACK sind die einzigen, die einen sehr von 55.0 abweichenden Wert ergeben haben. Diese Abweichungen sind jedoch nicht überraschend, da Mangano-Manganioxyd und Manganooxalat, mit dem sie arbeiteten, zweifellos schwierig im reinen Zustande zu erhalten sind. Die verbleibenden Bestimmungen bewegen sich alle innerhalb der Grenzen von 26 Hundertstel einer Einheit und, mit Ausnahme von zwei, sogar innerhalb 16 Hundertstel einer Einheit. Unsere gegenwärtige Kenntnis über die verschiedenen Atomgewichte, auf welche die angeführten Bestimmungen basiert sind, ist nicht hinreichend sicher,¹ um eine bessere Übereinstimmung nach so verschiedenartigen Methoden erwarten zu lassen.

Für die vorliegende Untersuchung wurde Manganochlorid und Manganobromid als Ausgangssubstanzen gewählt, da die Analyse von Halogenverbindungen mit großer Genauigkeit ausgeführt werden kann. Außerdem sind diese Salze neuerdings von den Chemikern nicht untersucht worden, mit Ausnahme von DEWAR und SCOTT,² die eine Analyse des Chlorids und Bromids ausführten, und dabei die Werte 54.91 und 54.97 erhielten.

Reinigung der Materialien.

Wasser: Alles bei der Reinigung der Materialien und den Analysen verwendete Wasser war zweimal destilliert, erst aus einer verdünnten alkalischen Lösung von Kaliumpermanganat und dann aus einer sehr verdünnten schwefelsauren Lösung. Bei beiden Destillationen kamen Zinnkühler zur Verwendung und der Apparat besaß weder Gummi- noch Korkverbindungen. Gewöhnlich sammelten wir das Wasser in einer Jenaer Glasflasche, für bestimmte Zwecke dagegen verwendeten wir entweder Platin- oder Quarzvorlagen.

Reagenzien: Säuren und Ammoniak wurden gleichfalls kurz vor der Benutzung destilliert, wobei, wenn erforderlich, entweder Platin- oder Quarzkühler und -Vorlagen verwendet wurden. Die

¹ RICHARDS and WELLS, Publications of the Carnegie Institution, Nr. 28, 67 (1905). Report of the International Committee on Atomic Weights, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 28 (1906), 6.

² l. c.

festen Reagenzien wurden umkristallisiert und gewöhnlich mit der Zentrifuge getrocknet.

Gefäße: Besondere Sorgfalt wurde darauf verwendet, die Einführung von Alkalien oder Kieselsäure in die reinsten Materialien zu vermeiden, indem wir nach Möglichkeit die Verwendung von Glasgefäßen unterließen.

Manganobromid: Es wurden 4 verschiedene Proben von Manganobromid verwendet, die verschiedenen Quellen entstammten und nach verschiedenen Verfahren gereinigt waren. Bei Probe A und B erfolgte die Reinigung des Mangans von allen Schwermetallen durch Umkristallisieren von MERCK'S „chemisch reinem“ Kaliumpermanganat. Probe A war nur dreimal umkristallisiert, Probe B dagegen zehnmal. Die zwei letzten Kristallansätze wurden sorgfältig durch die Zentrifuge von der Mutterlauge befreit.

Um das Mangan vom Kalium zu trennen und es in Bromid zu verwandeln, wurde die Probe A folgendermaßen behandelt. Zuerst lösten wir das Kaliumpermanganat in Wasser und reduzierten es dann durch Einleiten von Schwefeldioxyd in die Lösung. Dies Schwefeldioxyd war hergestellt durch Erhitzen von Kupferspänen mit konzentrierter Schwefelsäure und wurde von mechanisch mitgerissenen Kupferverbindungen befreit durch drei Gaswaschflaschen mit wässriger schwefeliger Säure und einer Säule von Perlen, die mit der gleichen Lösung befeuchtet war. Aus der Lösung von Kalium- und Mangansulfat wurde das Mangan durch eine alkalische Lösung von Ammoniumkarbonat gefällt. Das Mangankarbonat wuschen wir mit Wasser sulfatfrei, lösten es dann in Salpetersäure, die durch Destillation von Chlor befreit war, und kristallisierten das Mangannitrat sechsmal aus einer stark salpetersauren Lösung und zwar viermal in Glasgefäßen, zweimal in Platin.

Gewöhnlich war es erforderlich, die Kristallisation durch Impfen einzuleiten; Kühlung mit Eis erwies sich wegen Ersparnis an Material als zweckmäßig. Aus einer verdünnten Lösung des gereinigten Nitrates in einem Plattingefäß wurde das Mangan wieder durch Ammoniumkarbonat, welches frisch aus Kohlendioxyd und destilliertem Ammoniak in einer Platinflasche bereitet war, gefällt. Nach dem sorgfältigen Auswaschen des Mangankarbonats mit schwach ammoniakhaltigem Wasser (zur Vermeidung einer kolloidalen Lösung des Karbonats) wurde es durch Lösen in Bromwasserstoff in Bromid verwandelt. Da wahrscheinlich das Karbonat Nitrat eingeschlossen enthielt und ein Teil während des Auswaschens in Mangansalz über-

gegangen war, so entstand natürlich während der Auflösung in Bromwasserstoff freies Brom. Deswegen war die Anwendung eines Plattingefäßes bei dieser Operation ausgeschlossen. Um die Einführung von Kieselsäure zu vermeiden, kamen an Stelle von Glasgefäßen Quarzschalen zur Verwendung. Diese sind praktisch von den sauren Lösungen nicht angreifbar.¹ Das freie Brom wurde aus der Manganobromidlösung durch längeres Erhitzen auf einem Wasserbade in einer Quarzschale vertrieben. Schließlich wurde das Bromid sechsmal umkristallisiert, zuerst dreimal in Quarzgefäßen und nach Filtration in einem Platintrichter dreimal in Plattingefäßen. Nach jeder Kristallisation erfolgte Trocknen in der Zentrifuge. So weit wie möglich trockneten wir die Kristalle sodann über Ätzkali in einem Vakuumexsikkator. Aus der Mutterlauge wurde durch sechs ähnliche Kristallisationen Probe A₂ erhalten.

Bei der Umwandlung von Probe B aus Permanganat in Bromid wurden nur kleine Änderungen getroffen. Das Ammoniumkarbonat wurde in reinem Zustande durch Destillation einer Lösung von käuflichen Ammoniumkarbonats in einem Plattingefäß erhalten. Anstatt das freie Brom aus der Manganobromidlösung durch längeres Erhitzen auf dem Dampfbade zu entfernen, wurde die Lösung soweit wie möglich auf dem Dampfbade konzentriert und der Rückstand in einem elektrischen Ofen auf 200° erhitzt. Nach dem Auflösen des Bromids in Wasser und Filtration der Lösung wurde es dreimal in Plattingefäßen umkristallisiert. Der dritte Kristallanschuß wurde als Probe B₁ bezeichnet. Aus der Mutterlauge erhielten wir durch drei Kristallisationen die Probe B₂.

Probe C war aus einem käuflichen Braunsteinmaterial gewonnen. Dieses lösten wir zuerst in Chlorwasserstoffsäure und kochten die Lösung zur Vertreibung des Chlors, sättigten die verdünnte Lösung sodann mit Schwefelwasserstoff und entfernten gefällten Schwefel und Sulfide durch Filtration. Nach Austreiben des überschüssigen Schwefelwasserstoffs durch Kochen wurde die Lösung in Teilen mit Natriumhydroxyd gefällt, bis der Niederschlag eisenfrei war. Schließlich wurde das Mangan mit Ammoniumkarbonat gefällt und dieses nach dem Auswaschen in Salpetersäure gelöst, worauf das Nitrat kristallisiert und wie bei Probe A in Bromid verwandelt wurde.

Als Ausgangsmaterial für Probe D diente MERCK'S „chemisch reines“ Manganosulfat. Eine Lösung von 500 g dieses Salzes sättigten

¹ MYLIUS und MEUSSER, *Z. anorg. Chem.* **44** (1905), 221. Vergl. S. 207 dieser Mitteilung.

wir mit Schwefelwasserstoff und entfernten den Niederschlag, der hauptsächlich aus Manganosulfid bestand, durch Filtration. Nach Zusatz einer geringen Menge Ammoniak wurde nochmals Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung in die Lösung geleitet und der Niederschlag wieder entfernt. In ähnlicher Weise wurde eine dritte und vierte Fraktion des Sulfids beseitigt. Sodann wurde die Lösung dreimal in Teilen mit kleinen Mengen Kalihydroxyd gefällt und der Niederschlag jedesmal abfiltriert. Schließlich wurde das Mangan zweimal durch Ammoniumkarbonat als Karbonat gefällt und das Manganokarbonat wie bei Probe B in Bromid verwandelt. Der erste Anschufs des dreimal umkristallisierten Bromids ist als Probe D₁, ein zweiter ähnlicher Anschufs aus den Mutterlaugen als D₂ bezeichnet.

Manganochlorid: Es wurden zwei Proben von Manganochlorid hergestellt. Probe B entsprach in ihrem Reinheitsgrade der Probe B des Bromids, da beide durch Auflösen derselben Manganokarbonatprobe erhalten waren. — Die Lösung des Karbonats in der mit Quarzkühler destillierten Salzsäure wurde in einer Quarzschale verdampft und im elektrischen Ofen auf 200° erhitzt. Dann verdampften wir die filtrierte wässrige Lösung in einem Platingefäß zur Kristallisation, und kristallisierten den ersten Anschufs zweimal um (Probe B₁). Die Mutterlauge gab einen Anschufs von dreimal kristallisiertem Salz (Probe B₂).

Die vereinigten Mutterlaugen des Mangannitrats von Probe B und D wurden sechsmal zur Kristallisation gebracht, dreimal in Glas- und dreimal in Platingefäßen und aus diesem reinen Nitrat stellten wir Probe E₁ des Manganochlorids wie oben her. Probe E₂ erhielten wir aus der Mutterlauge durch drei Kristallisationen.

Bromwasserstoffsäure: Käufliches Brom wurde von Chlor befreit durch zweimalige Umwandlung in Bromwasserstoff durch sorgfältig gewaschenen Schwefelwasserstoff und Wasser und Erhitzen des Bromwasserstoffs nach der Destillation mit umkristallisierten Kaliumpermanganat. Das Brom wurde so zweimal aus einer Bromidlösung destilliert und das Bromid bei der zweiten Destillation war fast frei von Chlor. Die Entfernung des Jods erfolgte durch Kochen des Bromwasserstoffs mit einer geringen Menge Permanganat und Verwerfen des freigemachten Broms. Ein Teil dieses Broms gab nach der Umwandlung in Ammoniumbromid durch Ammoniak nach Zusatz zu einer Lösung von 3.46875 g Silber (im Vakuum) 6.03855 g geschmolzenes Silberbromid (im Vakuum), woraus sich das Verhältnis

von Silber zu Silberbromid zu 57.443 ergibt, während der erwartete Wert 57.445 ist.¹

Durch Behandeln dieses Broms unter Wasser mit Schwefelwasserstoff erhielten wir wieder Bromwasserstoffsäure, welche nach mechanischer Entfernung der größeren Menge des freien Schwefels und Bromschwefels gekocht und dann filtriert wurde. Um die bei der Einwirkung des Broms auf Bromwasserstoff entstehende Schwefelsäure zu entfernen, wurde die Bromwasserstoffsäure zuerst destilliert, dann verdünnt und zur Ausfällung der letzten Spuren von Schwefelsäure mit einer geringen Menge umkristallisierten Bariumhydroxyds versetzt. Nachdem der geringe Niederschlag von Bariumsulfat auf einem Filter gesammelt war, wurde die Säure dreimal aus einer Glasretorte mit Glaskühler destilliert, wobei die ersten und letzten Teile verworfen wurden. Schliesslich fand noch eine Destillation mit Quarzkühler statt, während das Destillat in Quarzgefässen gesammelt und sofort zum Auflösen des Manganokarbonats benutzt wurde. Daß diese Säure von festen Verunreinigungen wie Alkalien und Kieselsäure frei war, ergab sich durch Verdampfen von 30 ccm in einem gewogenen Platintiegel, wobei nach dem Erhitzen zur hellen Rotglut kein wägbarer Rückstand verblieb.

Chlorwasserstoffsäure: Die „chemisch reine“ Säure wurde nach Zusatz einer geringen Menge Kaliumpermanganat eine Zeit lang gekocht, sodann zweimal in Glas destilliert, wobei nur der mittlere Teil zur Verwendung kam und schliesslich kurz vor dem Gebrauch noch einmal aus Quarz destilliert.

Salpetersäure: Diese Säure wurde zweimal destilliert, bei beiden Destillationen benutzten wir nur das letzte Drittel des Destillats. Im Nephelometer liess sich kein Chlor nachweisen.

Silber: Wir verwendeten fünf verschiedene Silberproben, die alle zum Teil bereits bei Atomgewichtsuntersuchungen gebraucht worden waren und sich dabei als vollkommen rein erwiesen hatten. Zwei dieser Proben H und J hatte der eine von uns bei der Untersuchung des Atomgewichtes von Jod benutzt.² Probe H war aus Silbernitrat hergestellt, das siebenmal aus Salpetersäure, fünfmal aus Wasser umkristallisiert und schliesslich mit Ammoniumformiat gefällt war. Probe J wurde einmal als Silberchlorid gefällt, einmal

¹ BAXTER, Revision des Atomgewichtes von Brom, *Proc. Am. Acad.* 42 (1906), 201; *Z. anorg. Chem.* 50, 389.

² BAXTER, *Proc. Amer. Acad.* 41 (1905), 78.

elektrolysiert und schliesslich mit Ammoniumformiat gefällt. Probe K hatten wir bei unserer Untersuchung über das Atomgewicht von Kadmium verwendet.¹ Dies Material war dreimal als Silberchlorid und einmal elektrolytisch gefällt worden. Probe L hatten wir einmal als Chlorid, einmal als Metall mit Ammoniumformiat und einmal elektrolytisch gefällt. Es war für die Analyse des Kadmiumbromids² verwendet worden. Die für die Untersuchung des Atomgewichtes des Broms bereitete Probe M war nach vorläufiger Reinigung zweimal elektrolytisch gefällt worden.³ Auch die Proben H, J und L kamen bei der letzteren Untersuchung zur Verwendung und gaben Werte, die mit denen der Probe M durchaus übereinstimmten. Alle fünf Silberarten wurden zum Schluss in einem Strom von reinem Wasserstoff im reinen Kalkschiffchen geschmolzen. Die geschmolzenen Stücke reinigten wir mit verdünnter Salpetersäure, zerteilten sie mit dem Stahlmeißel auf dem Amboss oder mit einer feinen Säge, behandelten sie sodann mit verdünnter Salpetersäure, bis sie eisenfrei waren, und erhitzten sie schliesslich nach dem Waschen und Trocknen auf 300° im Vakuum.

Die Analyse von Manganobromid.

Die Analysenmethode war im wesentlichen dieselbe, wie sie bereits häufig in diesem Laboratorium zur Untersuchung der Metall-halogenverbindungen verwendet worden ist. Gewogene Mengen der Halogenverbindungen wurden nach dem Schmelzen in Bromwasserstoff oder Chlorwasserstoff gegen gewogene Mengen von reinem Silber titriert, worauf dann die ausgefällten Silbersalze gesammelt und gewogen wurden.

Der zum Schmelzen des Manganobromids in einem Strom von Stickstoff und Bromwasserstoff verwendete Apparat war bereits bei der Herstellung von Ferrobromid von dem einen von uns⁴ benutzt worden; er ist eine abgeänderte Form des Apparates, welcher für den gleichen Zweck bei den Bestimmungen der Atomgewichte von Kobalt,⁵ Nickel⁶ und Uran⁷ in diesem Laboratorium gebraucht

¹ BAXTER und HINES, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **27** (1905), 225.

² BAXTER, HINES und FREVERT, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **27** (1905), 225.

³ BAXTER, *Proc. Amer. Acad.* **42** (1906), 207.

⁴ BAXTER, *Proc. Amer. Acad.* **39** (1903), 246.

⁵ RICHARDS u. BAXTER, *Proc. Amer. Acad.* **33** (1897) 117.

⁶ RICHARDS u. CUSHMAN, *Proc. Amer. Acad.* **33** (1897), 99.

⁷ RICHARDS u. MERIGOLD, *Proc. Amer. Acad.* **37** (1902), 378.

worden ist. Ein Gemisch von Luft und Ammoniak wurde über erhitzte Rollen von Kupfergaze geleitet und das überschüssige Ammoniak durch Schwefelsäure entfernt. Hierauf wurde das Gas in einem ganz aus Glas hergestellten Apparat mit eingeschliffenen Verbindungen gereinigt. Dieser Apparat bestand aus einem Turm, der mit Perlen gefüllt war, auf denen sich zur Entfernung von Schwefelverbindungen Silbernitratlösung befand; ferner aus zwei ähnlichen Türmen mit verdünnter Schwefelsäure zum Absorbieren der letzten Spuren Ammoniak und zwei mit gekörntem, geschmolzenen Kaliumhydroxyd gefüllten Türmen für die Aufnahme von Feuchtigkeit und Kohlendioxyd. Nach dem Hindurchstreichen des zum Teil getrockneten Gases durch reines Brom in einer kleinen Flasche kam es in eine zweite Flasche mit Bromwasserstoff und rotem Phosphor, in welcher das Brom in Bromwasserstoff verwandelt wurde. Durch ein U-Rohr mit rotem Phosphor und Bromwasserstoffsäure wurden alle Spuren von Brom, die in der vorhergehenden Flasche nicht reduziert waren, in Bromwasserstoff verwandelt. Zwei weitere U-Rohre mit Perlen, die nur mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure befeuchtet waren, dienten zur Entfernung der Phosphorverbindungen, die, wie sich bei der Untersuchung über Eisenbromid¹ herausgestellt hatte, in dem Bromwasserstoff bleiben, wenn die Phosphorsäure in der Reduktionsflasche sehr konzentriert wird. Schliesslich wurde das Gemisch von Stickstoff und Bromwasserstoff sorgfältig getrocknet, zuerst durch reines geschmolzenes Calciumbromid, dann durch umsublimiertes Phosphorpentoxyd.

Das Manganbromid wurde zunächst in einem gewogenen Platinschiffchen in einem Strom von Stickstoff erhitzt, welcher, wie soeben beschrieben, gereinigt und durch Phosphorpentoxyd getrocknet war. Das Erhitzen wurde fortgesetzt, bis der grössere Teil des Kristallwassers ausgetrieben war und dann schmolz man das Salz in einem Strom von Stickstoff und Bromwasserstoff. Nach dem Abkühlen verdrängten wir den Bromwasserstoff durch Stickstoff und diesen wieder durch Luft, die vorher über festes Kaliumhydroxyd, konzentrierte Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd geleitet war. Wie bereits erwähnt, bestand der ganze Reinigungsapparat aus Glas, so daß mit Hilfe von Hähnen jedes Gas oder jedes Gasgemisch unter Ausschluss der anderen Gase verwendet werden konnte. Nach dem Schmelzen des Salzes wurde das Schiffchen in das ursprüng-

¹ l. c.

liche Wägegläschen zurückgebracht und dieses mit seinem Stopfen verschlossen, ohne daß das Salz auch nur einen Augenblick der Feuchtigkeit der Luft ausgesetzt war. Diese Operation erfolgte mit Hilfe des Füllapparates, der häufig in den Mitteilungen aus diesem Laboratorium beschrieben ist.¹ Vor der Wägung blieb das Wägegläschen in einem Exikkator in der Nähe der Wage eine Zeit lang stehen.

Nach dem Wägen wurde das Schiffchen in einen Kolben übergeführt, und das Salz in ungefähr 300 ccm reinstem Wasser gelöst, worauf das Wägegläschen ausgespült und die Waschwässer der Lösung hinzugefügt wurden. Um eine Spur unlöslicher Substanz zu sammeln, filtrierten wir die Lösung in den Fällungskolben mit Glasstopfen durch ein dünnes Filter, welches mit dem Rückstand in einem gewogenen Porzellantiegel verbrannt wurde.

Aus dem Gewicht des Manganobromids konnte nahezu die erforderliche Menge reinen Silbers berechnet werden. Dieses wurde dann ausgewogen und in einem Kolben mit aufgesetzter Kugelsäule gelöst, um jeden Silberverlust durch Spritzen zu vermeiden. Die zum Lösen benutzte destillierte Salpetersäure war mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt. Nach dem Auflösen des Silbers wurde die Lösung auf das doppelte Volumen verdünnt und dann solange erhitzt, bis sie frei von salpetrigen Dämpfen war. Hierauf fand weitere Verdünnung statt, bis die Lösung nicht mehr als einprozentig war, und dann wurde sie unter fortwährendem Umrühren zu der einprozentigen Lösung von Manganobromid in dem Fällungskolben hinzugefügt. Nach einigem Schütteln blieb die Lösung mehrere Tage stehen, bei den Analysen 14 und 15 sogar eine Woche, wobei sie gelegentlich geschüttelt wurde, bis die obenstehende Flüssigkeit klar war. Sodann prüften wir je 30 ccm der Lösung mit $\frac{1}{100}$ Normallösungen von Silbernitrat und Natriumbromid in dem Nephelometer auf überschüssiges Brom oder Silber und fügten dann entweder Silbernitratlösung oder Natriumbromidlösung von bekanntem Gehalt hinzu, falls dies erforderlich war, worauf das Schütteln und Prüfen wiederholt wurde, bis die Mengen von Brom und Silber in der Lösung äquivalent waren. Erwies sich die Lösung bei der Prüfung als vollständig klar und enthielt keinen beträchtlichen Überschuss von Brom oder Silber, so wurden die Prüfungslösungen entfernt, da sie nur Spuren von Silberbromid enthielten, die vernach-

¹ RICHARDS u. PARKER, *Proc. Amer. Acad.* 32 (1896), 59.

lässigt werden konnten. Sonst wurden sie in den Kolben zurückgebracht und für das eingeführte Silberbromid eine entsprechende Korrektur angebracht.

Sobald der genaue Endpunkt der Titration gefunden war, fügten wir ungefähr 4 cg Silbernitrat im Überschufs hinzu, um das gelöste Silberbromid zu fällen, dann ließen wir den Kolben nach dem Umschütteln wieder stehen, bis die Lösung klar geworden war. Der Silberbromidniederschlag wurde auf einem gewogenen Goochtiiegel gesammelt, nachdem er durch Dekantieren zehnmal mit Wasser ausgewaschen war. Sodann wurde er mehrere Stunden bei 140° und zwei Stunden bei ungefähr 230° im elektrischen Luftbad erhitzt und nach dem Abkühlen im Exsikkator gewogen. Um zu bestimmen, wieviel Feuchtigkeit in jedem Falle von dem Niederschlag zurückgehalten wurde, brachten wir ihn jedesmal so vollständig wie möglich in einen sauberen Porzellantiegel und wogen ihn, schmolzen sodann das Salz durch Erhitzen des in einem grossen bedeckten Tiegel stehenden kleinen Tiegels und wogen nochmals. Gewöhnlich war das geschmolzene Salz hellgelb, was darauf schliessen liess, daß eine merkliche Reduktion nicht stattgefunden hatte. Der mechanisch vom Goochtiiegel losgerissene Asbest und eine kleine Menge Silberbromid, die durch den Tiegel hindurchgegangen war, wurden aus dem Filtrat und den Waschwässern auf einem kleinen Filter gesammelt, dessen Asche vor der Wägung mit Salpetersäure und Bromwasserstoffsäure behandelt wurde. Das Filtrat und die ersten Waschwässer erwiesen sich im wesentlichen frei von gelöstem Silberbromid, dagegen enthielten die folgenden Waschwässer gewöhnlich eine Spur dieses Stoffes. Durch Vergleich mit Bromidlösungen bekannten Gehaltes konnten wir im Nephelometer die Menge des gelösten Bromsilbers bestimmen.

Bei der Ausführung der Analysen zeigten sich verschiedene Schwierigkeiten. Zunächst war es nicht leicht, das Platinschiffchen absolut sauber zu erhalten. Wurde es nur mit kaltem Wasser ausgespült und bei 100° getrocknet, so war das Gewicht in manchen Fällen einige Hundertstel Milligramm grösser als vor dem Schmelzen des Bromids. Erhitzen des so behandelten Schiffchens auf Rotglut bewirkte dann einen geringen Gewichtsverlust. Wurde das Schiffchen mit heissem Wasser ausgespült, so verkleinerte das die Gewichtszunahme des Schiffchens nach dem Trocknen, doch auch dann zeigte sich eine geringe Abnahme beim Glühen. Die Ursache der Gewichtsänderung liess sich nicht auffinden und deswegen erscheint es

sicherer, bei den Rechnungen das Gewicht des Schiffchens nach dem Trocknen zu benutzen. Die Gesamtänderung ist jedoch so gering, daß sie das Endresultat kaum beeinflusst. —

Zwei weitere Schwierigkeiten ergaben sich aus dem Umstand, daß beim Filtrieren einer Manganosalzlösung durch ein Papierfilter, selbst wenn sie so verdünnt ist wie die Filtrate aus den Analysen, trotz lang fortgesetzten Waschens eine kleine Menge Mangan hartnäckig vom Papier zurückgehalten wird. Dies zeigte sich zuerst dadurch, daß die Asbestrückstände immer Mangan enthielten. Bei den Analysen 31/33 war es schließlich möglich, das Mangan vollständig durch Auswaschen des Filters mit einer 5 %igen Bromwasserstoffsäure vollständig zu entfernen. In zwei Fällen (Analyse 29 und 30) untersuchten wir die Rückstände auf Mangan und fanden 0.00023 und 0.00057 g Mn_3O_4 . Das Mittel dieser zwei Mengen ist jedoch größer als der Gesamtrückstand in einigen Fällen und deswegen kann dieser Wert nicht dazu benutzt werden, die früheren Analysen zu korrigieren. Um die wirkliche Korrektur für diesen Fehler genau zu bestimmen, wurde eine Lösung von Mangannitrat von derselben Konzentration wie sie in den Filtraten der Analyse vorhanden war, durch Filterpapier gegossen, worauf die Filter so sorgfältig wie möglich mit Wasser ausgewaschen wurden. Die Asche dieses Papiers enthielt stets Mangan, und zwar wurden bei einigen Versuchen 0.00018, 0.00011, 0.00006, 0.00018 und 0.00005 g, im Mittel also 0.00012 g gefunden. Diese Menge wurde von dem Gewicht der Asbestfasern in allen Fällen abgezogen, ausgenommen bei den Analysen 31/33, wo das Papier mit Bromwasserstoff ausgewaschen worden war.

Der bei der Filtration des Manganobromids erhaltene Rückstand enthielt Mangan, war aber frei von merklichen Mengen Platin und Kieselsäure. Wahrscheinlich bestand dieser unlösliche Rückstand hauptsächlich aus Manganoxyden, obwohl verlängertes Schmelzen in Bromwasserstoff die Menge des Unlöslichen nicht wesentlich herabsetzte. Die Auffindung der Adsorption beim Manganonitrat ließ den Verdacht aufsteigen, daß wenigstens ein Teil dieses Rückstandes aus Manganverbindungen bestand, welche das Filter adsorbiert hatte. Um dies zu prüfen, filtrierten wir eine Lösung von Manganobromid mit 5 g Salz in 200 ccm nach der ersten Filtration nochmals durch ein zweites Filter, welches 3 cm Durchmesser hatte. Dieses Filter wurde dann ebenso sorgfältig wie bei einer Analyse mit Wasser ausgewaschen und verglüht. Es ergaben sich 0.00008 g

Mn_3O_4 . Zwei Wiederholungen des Versuches ergaben 0.00008 und 0.00010 g. Wenn, was wahrscheinlich ist, das Mangan nicht als Bromid, sondern als basische Verbindung, vielleicht als Manganoxyd adsorbiert ist, so müßte das Brom, wenn nicht ganz, so doch wenigstens teilweise in der Lösung enthalten sein. In diesem Falle kann eine richtige Korrektur angebracht werden, indem man von dem Gewicht des Rückstandes das Mittel der bei den beschriebenen Versuchen gefundenen Manganmengen abzieht. Ein Versuch, diese Schwierigkeit durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure zur Lösung des Manganoxybromids zu überwinden, verminderte die GröÙe der Adsorption nicht. Deswegen wurde in allen Fällen eine negative Korrektur von 0.00009 g an der Menge des Rückstandes angebracht.

Die Analyse von Manganoxychlorid.

Der zum Schmelzen des Manganoxychlorids verwendete Apparat war dem beim Schmelzen des Bromids verwendeten sehr ähnlich. Chlorwasserstoffgas wurde erzeugt durch Eintropfen konzentrierter Schwefelsäure in konzentrierte Chlorwasserstoffsäure. Von Tröpfchen wurde das Gas in einer Gaswaschflasche befreit; dann wurde es in 5 Türmen getrocknet, die mit Perlen beschickt waren, auf denen sich frisch ausgekochte konzentrierte Schwefelsäure befand. Aus den Türmen gelangte das Gas in den Füllapparat, in dem das Salz in einem Strom von Chlorwasserstoffsäure geschmolzen und dann in einem trocknen Luftstrom, wie beschrieben, in das Wägegläschen gebracht wurde. Dieser Apparat war gleichfalls vollständig aus Glas hergestellt, mit Ausnahme der Lufttrockentürme, die einen Verschlus von Gummistopfen hatten. Da das Salz in Luft nicht erhitzt wurde, so konnte aus dieser Quelle kein Fehler entstammen.

Bei einigen vorläufigen Versuchen wurde das Chlorwasserstoffgas schließlic über frisch sublimiertes Phosphorpentoxyd geleitet. Dies Trockenmittel kam aber schließlic in Fortfall, da sich zeigte, daß dadurch flüchtige Phosphorverbindungen in das Salzsäuregas und damit in das Manganoxychlorid hineinkamen, wenn dieses feucht war. Der Einfluß dieser Fehlerquelle auf frühere Bestimmungen aus diesem Laboratorium bei der Analyse von Chloriden, die in einem Strom von Chlorwasserstoffgas geschmolzen waren, ist bereits besprochen worden.¹ Es zeigte sich dabei, daß der Einfluß zu ver-

¹ BAXTER, HINES u. FREVERT, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 28 (1906), 779.

nachlässigen ist. An derselben Stelle konnte auch gezeigt werden, daß Chlorwasserstoff Schwefelsäure nur in so geringem Maße angreift, daß diese zum Trocknen des Gases mit Sicherheit verwendet werden kann.

Obwohl es auf den ersten Blick scheinen könnte, daß bei Trocknen von Bromwasserstoff durch Phosphorpentoxyd eine ähnliche Reaktion eintrat wie beim Chlorwasserstoff, so hat sich doch ergeben, daß diese Schwierigkeit fortfällt, wenn der Bromwasserstoff so verdünnt wie hier benutzt wurde, wo die Maximalkonzentration, welche durch Einleiten von Stickstoff in Brom bei gewöhnlicher Temperatur und Überleiten über Phosphor nicht größer als 30 Volumenprozent werden kann.

Der wesentlichste Unterschied zwischen der Analyse von Manganobromid und Manganochlorid wurde durch die größere Löslichkeit des Silberchlorids bedingt. Diese veranlafte bei den Titrationen keine Schwierigkeit, obwohl sich die Opaleszenz in beiden Nephelometerrohren beim Endpunkt natürlich ausgeprägter zeigte. Um die Fällung des Chlorsilbers zu vervollständigen, war jedoch ein größerer Überschufs von Silbernitrat erforderlich, als beim Silberbromid, und deswegen wurde bei jeder Analyse 15 Hundertstel Gram hinzugefügt. Außerdem wurde der Niederschlag zuerst mit einer Lösung von Silbernitrat, die 4 Hundertstel Gramm im Liter enthielt, und dann erst sechsmal mit reinem Wasser gewaschen. Das im Filtrat und den Waschwässern gelöste Silberchlorid bestimmten wir durch Vergleich wie früher beschrieben. Hier fand sich sogar im Filtrat eine Spur von gelöstem Silberchlorid.

Auch beim Manganochlorid wurde die Menge der durch das Filter adsorbierten Manganverbindung bestimmt, indem eine Lösung des Salzes durch Filtrierpapier gegossen und nach sorgfältigem Auswaschen des Papiers der Glührückstand bestimmt wurde. Die Korrektur für die Adsorption, die sich auf diese Weise zu 0.00006 g ergab, war in einigen Fällen größer als das Gewicht des Rückstandes, vermindert um den Gewichtsverlust des Schiffchens, was wahrscheinlich dadurch bedingt ist, daß nicht das gesamte vom Schiffchen abgegebene Platin auf dem Filter wieder gefunden wird. In jedem Falle bleibt die durch Anwendung der Korrektur eingeführte Unsicherheit sehr klein.

Das Filter, auf dem die Asbestfasern gesammelt waren, wurde zur Entfernung adsorbierter Manganverbindungen mit warmer verdünnter Chlorwasserstoffsäure ausgewaschen, so daß hier keine

Korrektur erforderlich ist. Diese Säure wurde mit dem Nephelometer auf Silberchlorid geprüft und, wenn dies vorhanden war, so wurde es der Hauptmenge der Substanz hinzugefügt.

Bei den Analysen 32, 33, 34, 35 und 38 gossen wir das Silbernitrat in das Manganchlorid, bei den Analysen 36 und 37 dagegen wurde die Fällung in umgekehrter Weise vorgenommen.

Es wurde auch die Möglichkeit der Existenz von Manganverbindungen in den Salzen in Erwägung gezogen. Um festzustellen, ob dieses der Fall war oder nicht, prüften wir eine Probe Manganchlorid nach dem Schmelzen in Chlorwasserstoff durch Zusatz einer Lösung von Stärke und Kaliumjodid auf Manganverbindungen. Selbst nach Zusatz von Chlorwasserstoff zeigte sich keine Färbung, während eine Spur von Permanganat sofort in derselben Lösung die Reaktion hervorbrachte.

Sowohl das Chlorid als das Bromid war nach dem Schmelzen rötlich, so daß FORCHHAMMERS Behauptung,¹ die rötliche Farbe der Manganosalze sei auf Gegenwart von Manganverbindungen zurückzuführen, nicht richtig sein kann.

Es ist bereits gezeigt worden, daß Chloride und Bromide, die in einer Säureatmosphäre geschmolzen und erstarrt sind, kein Gas einschließen, da sie neutrale Lösungen ergeben.²

Das Nephelometer.

Das für die Bestimmung schwacher Opaleszenzen bestimmte Nephelometer ist bereits im einzelnen von RICHARDS und WELLS³ beschrieben worden. Es wurden alle Mafsregeln, die für den genauen Gebrauch des Instrumentes erforderlich sind, sorgfältig beobachtet. Die zwei zu vergleichenden Röhren besaßen stets dieselbe Gröfse. Die Lichtquelle im Nephelometer war so aufgestellt, daß Röhren mit genau gleichen Niederschlagsmengen gleiche Ablesungen ergaben. Es erwies sich als zweckmäfsig, eine Platte von mattiertem Glase zwischen Lichtquelle und Proberöhren einzuschieben. Bei der Herstellung der Probelösungen verwandten wir grofse Sorgfalt darauf, daß die Konzentration der Elektrolyten und die Fällungsbedingungen in beiden Lösungen nach Möglichkeit gleich waren.

¹ *Ann. of Phil.*, N. S., 1 (1821), 50.

² RICHARDS, *Proc. Amer. Acad.* 29 (1893), 59; *Journ. Amer. Chem. Soc.* 24 (1902), 376. — RICHARDS u. BAXTER, *Proc. Amer. Acad.* 34 (1899), 367. — BAXTER u. HINES, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 27 (1905), 227.

³ *Amer. Chem. Journ.* 31 (1904), 235; 35 (1906), 510.

Endablesungen wurden nur gemacht, wenn das Verhältnis zwischen den beiden Röhren konstant geworden war.

Vakuumkorrekturen.

Um genau die Vakuumkorrekturen für Manganobromid und -Chlorid zu finden, war es erforderlich, die Dichte dieser beiden Salze zu bestimmen. Die Versuche wurden genau so ausgeführt, wie bei unseren Bestimmungen des spezifischen Gewichtes der Kadmiumhalogenverbindungen angegeben ist.¹ Folgendes sind die Ergebnisse:

Dichte von MnBr_2 .

Dichte des Toluols $25^\circ/4^\circ = 0.86156$.

Gew. d. MnBr_2 im Vakuum in g	Gew. d. verdrängten Toluols im Vakuum in g	Dichte von MnBr_2 $25^\circ/4^\circ$
3.0098	0.5914	4.385
3.0342	0.5963	4.384
		Mittel: 4.385

Dichte von MnCl_2 .

Dichte des Toluols $25^\circ/4^\circ = 0.86166$.

Gew. d. MnCl_2 im Vakuum in g	Gew. d. verdrängten Toluols im Vakuum in g	Dichte von MnCl_2 $25^\circ/4^\circ$
1.9436	0.5617	2.982
2.8532	0.8266	2.974
3.1202	0.9035	2.976
		Mittel: 2.977

Alle Wägungen wurden durch die folgenden Korrekturen für jedes scheinbare Gramm Substanz auf das Vakuum reduziert.

Gewichte	Spez. Gew.	Vakuumkorrektur
	8.3	
MnBr_2	4.385	+0.000129
MnCl_2	2.977	+0.000259
AgBr	6.473	+0.000041
AgCl	5.56	+0.000071
Ag	10.50	-0.000031
Toluol	0.862	+0.00126

Die Wage war eine neue TROEMNERSche, Nr. 10, die bis auf ein Fünfzigstel Milligramm bei einer Belastung von weniger als 50 g empfindlich war. Die goldplattierten Messinggewichte wurden ge-

¹ Amer. Chem. Journ. 31 (1904), 220.

legentlich sorgfältig bis auf Hundertstel Milligramm geeicht, die Korrekturen änderten sich jedoch nicht mit der Zeit. Alle Wägungen erfolgten durch Substitution mit Taragefäßen, die den zu wägenden Gefäßen so gleich wie möglich waren.

Die bei den Berechnungen verwendeten Atomgewichte waren folgende: $\text{Ag} = 107.930$, $\text{Br} = 79.953$,¹ $\text{Cl} = 35.473$.²

(S. Tabellen, S. 17, 18, 19.)

Reihe I	$\text{MnBr}_2 : 2 \text{Ag}$	54.959
„ II	$\text{MnBr}_2 : 2 \text{AgBr}$	54.955
„ III	$\text{MnCl}_2 : 2 \text{Ag}$	54.958
„ IV	$\text{MnCl}_2 : 2 \text{AgCl}$	54.958
Mittel:		54.958

Die gute Übereinstimmung des Mittelwertes der 4 Reihen ist ein entscheidender Beweis dafür, daß kein ernsthafter Fehler, wie z. B. Okklusion durch die Silberhalogenverbindungen die Analysenmethode beeinflusst hat. Dies ergibt sich schlagend aus dem Verhältnis zwischen dem verwendeten Silber und dem bei der gleichen Analyse erhaltenen Silberhalogenid.

Analyse	Ag : AgBr
1 und 18	57.4438
„ 2 „ 19	57.4459
„ 3 „ 20	57.4426
„ 4 „ 21	57.4425
„ 5 „ 23	57.4439
„ 8 „ 24	57.4439
„ 9 „ 25	57.4457
„ 10 „ 26	57.4432
„ 11 „ 27	57.4423
„ 12 „ 28	57.4421
„ 13 „ 29	57.4454
„ 14 „ 30	57.4387
„ 15 „ 31	57.4456

Mittel: 57.4435

Mittel, unter Ausschluss von Nr. 14 u. 30 57.4439

Der wahrscheinlichste Wert für dieses Verhältnis hat sich neuerdings zu 57.4453 ergeben.³

¹ BAXTER, Revision des Atomgewichts von Brom, *Proc. Amer. Acad.* 42 (1906), 201.

² RICHARDS and WELLS, Publications of the Carnegie Institution, No. 28 (1905).

³ BAXTER, l. c.

Das Atomgewicht von Mangan.

Reihe II.

 $\text{MnBr}_2 : 2 \text{AgBr}$ $\text{Ag} = 107.930$ $\text{Br} = 79.953$

Nr. der Analyse	Probe von MnBr_2	Gew. des MnBr_2 im Vakuum in g	Korr. Gew. d. Rückstandes in g	Gewichtsänderung d. Schiffchens in g	Gewicht d. AgBr im Vakuum in g	Verlust beim Schmelz. in g	Korr. Gew. d. Asbests in g	Gew. des AgBr aus d. Wäschwäss. in g	Korr. Gew. d. MnBr_2 in g	Korr. Gew. d. AgBr in g	Atomgew. des Mn
16	A_2	5.58461	0.00037	+0.00008	9.76524	0.00032	0.00069		5.58416	9.76561	54.964
17	A_2	5.63458	0.00022	+0.00004	9.85295	0.00030	0.00073	0.00007	5.63432	9.85345	54.961
18	A_2	6.53738	0.00000	-0.00004	11.43246	0.00029	0.00078	0.00005	6.53738	11.43300	54.957
19	A_1	4.81026	0.00019	+0.00002	8.41199	0.00024	0.00031		4.81005	8.41206	54.959
20	C_1	4.88124	0.00027	0.00000	8.53619	0.00022	0.00039	0.00006	4.88097	8.53642	54.950
21	C_1	5.63234	0.00022	-0.00007	9.84971	0.00009	0.00046		5.63219	9.85008	54.954
22	C_1	6.52653	0.00017	+0.00010	11.41232	0.00018	0.00061	0.00018	6.52626	11.41293	54.968
23	A_1	5.79927	0.00008	-0.00005	10.14153	0.00013	0.00061	0.00005	5.79924	10.14206	54.957
24	A_1	3.59834	0.00015	+0.00010	6.29262	0.00014	0.00023		3.59809	6.29271	54.952
25	B_1	5.16845	0.00019	-0.00008	9.02941	0.00005	0.00023	0.00004	5.16834	9.02959	54.966
26	B_1	3.92230	0.00014	-0.00010	6.85939	0.00012	0.00012	0.00041	3.92226	6.85968	54.951
27	B_1	4.49181	0.00032	-0.00009	7.85527	0.00015	0.00059		4.49158	7.85571	54.942
28	C_1	3.60099	0.00016	+0.00012	6.29731	0.00014	0.00023		3.60071	6.29740	54.949
29	D_1	4.77414	0.00022	0.00000	8.34878	0.00020	0.00057		4.77392	8.34915	54.951
30	D_1	3.57674	0.00015	-0.00001	6.25541	0.00018	0.00046		3.57660	6.25569	54.933
31	$D_2 + D_3$	5.69991	0.00026	-0.00007	9.96830	0.00020	0.00030		5.69972	9.96810	54.947

Mittel: 54.954

Mittel, unter Ausschluss von Nr. 30: 54.955

Atomgewicht des Mangans.

Reihe III.

$\text{MnCl}_2 : 2\text{Ag}$

$\text{Ag} = 107.930.$

$\text{Cl} = 35.473.$

Nr. der Analyse	Probe des MnCl_2	Probe des Ag	Gewicht des MnCl_2 im Vakuum in g	Korr. Gew. des Rück- standes in g	Gewichts- änderung d. Schiffchens in g	Gewicht des Ag im Vakuum in g	Gew. d. zu- gesetzten od. abgezog. Ag in g	Korr. Gewicht d. MnCl_2 in g	Korr. Gewicht des Ag in g	Atom- gewicht von Mangan
32	B_2	L	4.62985	0.00017	-0.00002	7.93730	+0.00010	4.62970	7.93740	54.960
33	B_1	L	3.52899		-0.00001	6.05071	-0.00030	3.52899	6.05041	54.958
34	B_1	L	3.30881	0.00000	-0.00010	5.67291	-0.00020	3.30881	5.67279	54.960
35	E_1	L	3.56859	0.00014	+0.00002	6.11818	0.00000	3.56843	6.11818	54.955
36	E_1	K	3.45114	0.00023	+0.00008	5.91647	-0.00010	3.45083	5.91637	54.958
37	B_1	L	4.47948	0.00008	-0.00015	7.68015	-0.00020	4.47948	7.67995	54.959
38	E_1	M	3.92089	0.00002	-0.00005	6.72232	-0.00005	3.92089	6.72227	54.958

Reihe IV.

$\text{MnCl}_2 : 2\text{AgCl}$

Nr. der Analyse	Probe des MnCl_2	Gewicht des MnCl_2 im Vakuum in g	Korr. Gew. d. Rückstandes in g	Gewichts-änderung d. Schiffchens in g	Gewicht d. AgCl im Vakuum in g	Verlust beim Schmelz. in g	Gewicht des Asbests in g	Gewicht des AgCl aus d. Waschwass. in g	Korr. Gew. d. MnCl_2 in g	Korr. Gew. d. AgCl in g	Atom-gew. des Mn
39	B_2	4.62985	0.00017	-0.00002	10.54532	0.00006	0.00017	0.00098	4.62970	10.54641	54.957
40	B_1	3.52899		-0.00001	8.03616	0.00013	0.00046	0.00219	3.52899	8.03868	54.962
41	B_1	3.30881	0.00000	-0.00010	7.53598	0.00014	0.00040	0.00107	3.30881	7.53731	54.959
42	E_1	5.56859	0.00014	+0.00002	8.12767	0.00005	0.00042	0.00128	3.56843	8.12932	54.950
43	E_1	3.45114	0.00023	+0.00008	7.85947	0.00012	0.00053	0.00141	3.45083	7.86129	54.952
44	B_1	4.47948	0.00008	-0.00015	10.20110	0.00007	0.00078	0.00191	4.47948	10.20372	54.963
45	E_1	3.92089	0.00002	-0.00005	8.92964	0.00004	0.00038	0.00142	3.92089	8.93140	54.962
Mittel: 54.958											

RICHARDS und WELLS¹ haben bewiesen, daß ohne Zweifel das Verhältnis von Silber zu Silberchlorid nur 75.2634 beträgt, ein Wert, der mit den aus den Analysen des Manganochloriden erhaltenen identisch ist.

		Ag : AgCl
Analyse 32 und 39		75.2616
„ 33 „ 40		75.2662
„ 34 „ 41		75.2628
„ 35 „ 42		75.2607
„ 36 „ 43		75.2595
„ 37 „ 44		75.2662
„ 38 „ 45		75.2656
		Mittel: 75.2632

Es ist auch von Interesse, die Analysen nach den verwendeten Materialproben zu ordnen.

Mittelwert der Analysen mit A ₁ und A ₂ von MnBr ₂	54.959
„ B ₁ „ B ₂ „	54.958
„ C ₁ „ C ₂ „	54.958
„ D ₁ „ D ₂ „	54.951 ²
„ B ₁ „ B ₂ von MnCl ₂	54.960
„ E ₁ „ E ₂ „	54.956
Mittel: 54.957	
Mittelwert der Analysen mit H von Ag	54.958
„ J „ Ag	54.961
„ K „ Ag	54.959
„ L „ Ag	54.959
„ M „ Ag	54.958
Mittel: 54.959	

Die Reinigung von Probe B war aufsergewöhnlich sorgfältig ausgeführt. Erstens ist Kaliumpermanganat nur mit einer verhältnismäßig beschränkten Anzahl von Stoffen isomorph, so daß die anfängliche Reinigung durch eine große Anzahl von Kristallisationen dieses Stoffes wahrscheinlich alle Verunreinigungen schwerer Metalle entfernt hat. Zweitens ist das Endprodukt vielmals in Form zweier anderer Manganverbindungen umkristallisiert worden. Es scheint fast unbegreiflich, daß irgend eine Verunreinigung durch diese große Anzahl von Kristallisationen in drei verschiedenen Formen dem Mangan gefolgt sein soll. Daß eine soweit getriebene Reinigung unnötig ist, ergibt sich aus der Übereinstimmung der

¹ l. c.

² Analyse 30 wurde ausgelassen.

Zahlen von den anderen Proben mit denen der Probe B. Auch bei den Proben A, C, D u. E ist das Präparat wenigstens in zwei Formen umkristallisiert worden. Die etwas niedrigeren Resultate bei der Probe D weichen von den andern um nicht mehr als den möglichen Versuchsfehler ab; sie können nicht so ausgelegt werden, daß die Zusammensetzung dieser Probe von der der anderen abweicht.

Die verschiedenen Silberproben gaben gleichfalls im wesentlichen dasselbe Resultat, welches die auf S. 207 erwähnten Feststellungen über die verschiedenen Proben bestätigt.

Es besteht kein Zweifel, daß der endliche Mittelwert alle vier Reihen 54.96 mit Genauigkeit die Beziehung des Atomgewichtes von Mangan zu Silber gleich 107.930 feststellt. Diese Zahl ist in so guter Übereinstimmung mit den aus verschiedenen Untersuchungen abgeleiteten Werten, daß bis dahin, wo das Verhältnis von Sauerstoff zu Silber mit größerer Genauigkeit bekannt sein wird, keine Änderung in dem Atomgewicht des Mangans, wie es jetzt von der internationalen Kommission zur Bestimmung der Atomgewichte als 55.0 angenommen wird, gemacht zu werden braucht.

Die hauptsächlichen Ergebnisse dieser Untersuchung lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Das Atomgewicht des Mangans, bezogen auf Silber gleich 107.930 ergibt sich durch Analyse von Manganbromid und Manganchlorid zu 54.96.

2. Das spezifische Gewicht von Manganobromid bei 25°, bezogen auf Wasser von 4° ist 4,385, das des Manganochlorids unter denselben Bedingungen 2.977.

Der Carnegie Institution of Washington sind wir für die Unterstützung, durch welche diese Untersuchung ermöglicht ist, sehr verpflichtet und ebenso Herrn Dr. WOLCOTT GIBBS und dem Cyrus M. WARREN Fund for Research in Harvard University für viele der unentbehrlichen Platingefäße. —

Cambridge, Mass., Chem. Laboratory of Harvard College, 3. Aug. 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. September 1906

Über die Legierungen des Palladiums mit Kupfer.

Von

RUDOLF RUER.

Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel.

Über die Legierungen zwischen Palladium und Kupfer findet sich in der Literatur eine Angabe von FISCHER¹, welcher beobachtete, daß die Vereinigung beider Metalle ohne Feuererscheinung stattfindet. GRAHAM² fand, daß eine Legierung von acht Teilen Kupfer und einem Teil Palladium dehnbar ist und als negativer Pol im Voltameter keinen Wasserstoff absorbiert. Nach COCK geben vier Teile Kupfer und ein Teil Palladium ein weißes duktiles Gemisch. Eine Legierung von gleichen Teilen Kupfer und Palladium ist nach CHENEVIX³ gelbgrau, spröde, härter als Stabeisen und hat ein spezifisches Gewicht von 10.392, nach CLARKE⁴ ist sie, wenn im Knallgasgebläse geschmolzen, ein blasses, sehr politurfähiges, von der Feile leicht angreifbares, ziemlich leicht schmelzbares Metall.

Im folgenden wird über den Versuch berichtet, durch Ausarbeitung eines Schmelzdiagrammes einen Einblick in die Beziehungen beider Elemente zueinander zu gewinnen.

Die Firma W. C. Heräus, Hanau, stellte dem hiesigen Institute chemisch reines Palladium in Drahtform unter sehr entgegenkommenden Bedingungen zur Verfügung. Qualitativ ließen sich Spuren von Eisen darin nachweisen, die wahrscheinlich dem Drahte (durch das Drahtziehen) oberflächlich anhafteten.

¹ *Schweiggers Journ.* 51, 192; *Pogg. Ann.* 71, 431.

² *Jahresberichte* 1868, 144; *Compt. rend.* 68, 1511.

³ *Phil. Transactions* 1803, 4; *Neues allgemeines Journ. der Chemie von A. F. Gehlen* 1 (1803), 174.

⁴ *Gilberts Ann.* 62, 359.

Das Kupfer war elektrolytisch gereinigtes Kupfer, in dem qualitativ keine Verunreinigungen nachgewiesen wurden.

Die Metalle wurden in einer Probierröhre aus Porzellan von 1 cm Durchmesser, welche von einem elektrisch heizbaren Kohlerohr umgeben war, zusammengeschmolzen. Zu jeder Schmelzung wurde eine Menge von 20 g verwendet. Zur Vermeidung von Oxydation durch die Luft wurde während der Schmelzung und Abkühlung ein langsamer Strom Stickstoff durchgeleitet.

Die Temperaturmessung geschah durch ein Thermoelement aus Platin-Platinrhodium, das durch Einschluss in ein unglasiertes unten zugeschmolzenes Porzellanrohr vor Berührung mit der Schmelze geschützt war.

Der Schmelzpunkt des Palladiums ist in neuester Zeit von NERNST und v. WARTENBERG¹ zu 1541° bestimmt worden. Diese Temperatur unterscheidet sich um 46° von der bisher nach den Messungen von HOLBORN und WIEN² für den Schmelzpunkt des Palladiums angenommenen Temperatur von 1587°. Sie stimmt jedoch gut überein mit den neuesten Messungen von HOLBORN und HENNING³, welche den Schmelzpunkt des Palladiums auf thermoelektrischem Wege zu 1535°, auf optischem Wege zu 1540—49° fanden, und sie ist daher dieser Untersuchung zugrunde gelegt.

Zur Reduktion der unmittelbar am Galvanometer abgelesenen Temperaturen⁴ auf die Skala des Luftthermometers benutzte ich außerdem noch folgende Schmelzpunkte:

Antimon ⁵	630.6°
Gold ⁵	1064°
Nickel ⁶	1484°

Es ergaben sich die in Tabelle 1 zusammengestellten Resultate:

Tabelle 1.

Schmelzpunkt von:	Sb	Au	Ni	Pd
Angaben:	630.6°	1064°	1484°	1541°
Gefunden:	615	1035	1408	1495
Differenz:	—15.6	—31	—76	—46

¹ Verhandlungen der deutschen physikalischen Gesellschaft, 8. Jahrgang, 1906, S. 48.

² Wiedem. Ann. 56 (1895), 361.

³ Berichte der Berliner Akademie 1905, 316.

⁴ Vergl. dazu VOGEL, Z. anorg. Chem. 45, 13.

⁵ HOLBORN und DAY, Drudes Annalen 2 (1900), 535.

⁶ HOLBORN und WIEN l. c.

Nun ist durch die Übereinstimmung des auf thermoelektrischem Wege ermittelten Schmelzpunktes des Palladiums mit dem auf optischem Wege ermittelten erwiesen, daß die von HOLBORN und DAY für die elektromotorische Kraft der Platin-Platinrhodium-elemente aufgestellte parabolische Interpolationsformel, welche durch das Gasthermometer nur bis 1150° kontrolliert¹ ist, auch oberhalb dieser Temperatur jedenfalls bis zum Schmelzpunkt des Palladiums noch Gültigkeit hat. Daher kann der Schmelzpunkt des Nickels

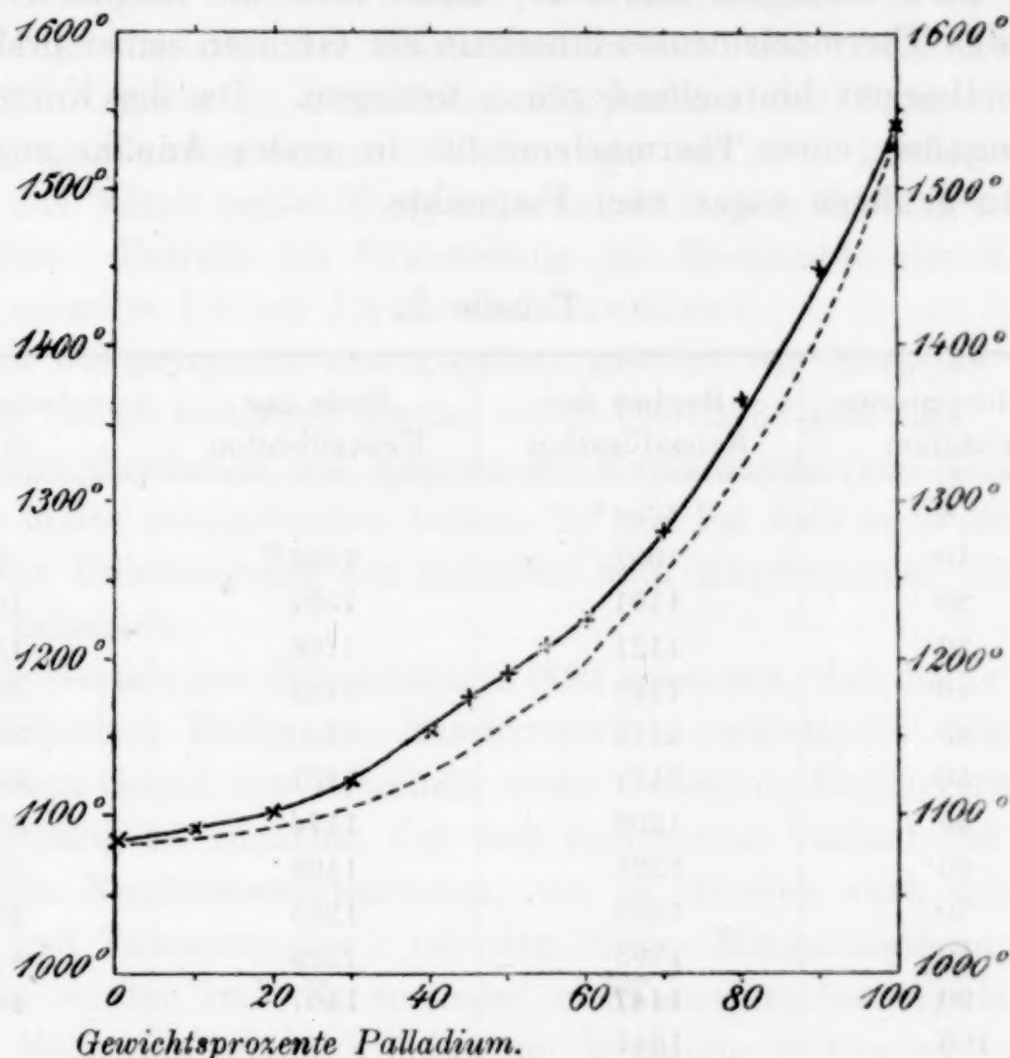


Fig. 1. Schmelzkurve der Palladium-Kupferlegierungen.

nicht bei 1484° liegen, er liegt vielmehr nach obigen Bestimmungen um 33° niedriger, bei 1451° . Ich erwähne das aus dem Grunde, weil Nickel sehr häufig zur Eichung der Thermoelemente unter Zugrundelegung des von HOLBORN und WIEN ermittelten Schmelzpunktes 1484° benutzt worden ist. Das Nickel eignet sich hierfür recht gut, da sein Schmelzpunkt durch die gewöhnlichen Verunreinigungen z. B. Co, Fe nur wenig verändert wird.² Das von mir ver-

¹ HOLBORN und DAY, *Drudes Ann.* **2** (1900), 519.

² GUERTLER und TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* **42** (1904), 353; **45** (1905), 205.

wendete Nickel war übrigens ein reinstes von Kahlbaum bezogenes Präparat.

Ich möchte bei dieser Gelegenheit darauf hinweisen, daß Palladium sich zur Eichung der Thermoelemente vortrefflich eignet, da man nach HOLBORN und HENNING¹ hier ebenso wie beim Golde die Drahtmethode anwenden kann und daher nur geringer Mengen für diesen Zweck bedarf. Mit den drei Fixpunkten Antimon, Gold und Palladium, event. noch unter Zuhilfenahme des Bleis (Schmelzpunkt 326.9° nach HOLBORN und DAY) kann man die Angaben des betreffenden Thermoelementes innerhalb der Grenzen seiner praktischen Verwendbarkeit hinreichend genau festlegen. Da die Korrekturen der Angaben eines Thermoelementes in erster Annäherung linear sind, so genügen sogar zwei Fixpunkte.

Tabelle 2.

Gewichtsprozent Palladium	Beginn der Kristallisation	Ende der Kristallisation	Intervall in °
0	1084°		
10	1091	1086°	5
20	1101	1091	10
30	1121	1106	15
40	1143	1123	20
45	1175	1140	35
50	1191	1161	30
55	1209	1174	35
60	1223	1198	25
70	1280	1255	25
80	1365	1325	40
90	1447	1407	40
100	1541		

Die Resultate der Schmelzversuche sind in Tabelle 2 zusammengestellt und im Schmelzdiagramm Fig. 1 graphisch dargestellt. Die beobachteten Temperaturen des Kristallisationsbeginns sind durch Kreuze gekennzeichnet. Es wurden sowohl Abkühlungs- wie Erhitzungskurven aufgenommen. Die Abkühlungskurven wurden bis 200° C hinunter verfolgt. Auf allen Abkühlungskurven (und analog auf den Erhitzungskurven) waren deutliche Kristallisationsintervalle zu beobachten, in denen die kristallisierte Menge sehr nahe proportional der Temperaturabnahme wuchs. Einige Schmelzen zeigten eine gewisse

¹ l. c.

Neigung zu Unterkühlungen, die auch durch energisches Rühren nicht immer zu verhindern waren. Äußerte sich die Unterkühlung in einem Temperatursprunge, so wurde der betreffende Versuch verworfen. Doch gaben sich nicht alle Unterkühlungen durch einen Temperatursprung zu erkennen, sondern hatten unter Umständen nur zur Folge, daß der den Beginn der Kristallisation anzeigende Knick auf der Abkühlungskurve erst bei einer tieferen Temperatur, dafür aber um so schärfer ausgeprägt auftrat. Wenn dieses der Fall war, unterschieden sich die durch Aufnahme der Abkühlungskurven bestimmten Punkte des Beginnes der Kristallisation von den durch Aufnahme der Erhitzungskurven bestimmten Endpunkten der Schmelzung beträchtlich, in einem extremen Falle sogar um 38° . In diesem Falle wurde das Mittel beider Temperaturen als Beginn der Kristallisation angesehen. Betreffs der Ermittlung der Endpunkte der Kristallisation verweise ich auf LEVIN und TAMMANN¹.

Der Schmelzpunkt des Kupfers, welcher von HOLBORN u. DAY (l. c.) zu 1084° bestimmt wurde, wurde bei 1083° gefunden. Danach kann eine Oxydation des Kupfers zu Kupferoxydul nur in sehr geringem Maße stattgefunden haben. In der Tat liefs auch die mikroskopische Untersuchung des Schliffes kein Kupferoxydul auf demselben erkennen.

Die Gestalt der Schmelzkurve läfst vermuten, daß beide Metalle eine lückenlose Reihe von Mischkristallen miteinander bilden und gibt keinen Grund zur Annahme einer Palladium-Kupferverbindung.

Auffällig ist zunächst der fast horizontale Verlauf der Kurve bei hohen Kupferkonzentrationen, wie er ähnlich auch schon von LEVIN und TAMMANN (l. c.) bei den Eisen-Manganlegierungen beobachtet worden ist. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß ganz in der Nähe des reinen Kupfers ein Minimum vorhanden ist. Um diese Möglichkeit zu prüfen, wurde eine Legierung von 95 % Cu und 5 % Pd untersucht. Der Versuch ergab jedoch ein ungewisses Resultat. Die Aufnahme der Abkühlungskurve ergab allerdings eine Erniedrigung des Kupferschmelzpunktes um etwa $1-2^{\circ}$; um ebenso viel war jedoch die Temperatur des durch eine Erhitzungskurve bestimmten Endpunktes der Schmelzung gestiegen, so daß der Mittelwert unverändert blieb. Zieht man die oben erwähnte Neigung der Palladium-Kupferlegierungen zu Unterkühlungen in Betracht, so wird man aus der durch die Abkühlungskurve beobach-

¹ Z. anorg. Chem. 47, 136.

teten Herabdrückung des Schmelzpunktes nicht auf eine tatsächliche Schmelzpunktserniedrigung des Kupfers durch Palladium schliessen können. Man muß es daher dahin gestellt sein lassen, ob in der Nähe des Kupfers ein auf jeden Fall außerordentlich flaches Minimum vorhanden ist oder nicht.

Bei Konzentrationen zwischen 40 und 60 % Pd zeigt die Schmelzkurve einen etwas unregelmäßigen Verlauf, wenn man es haben will, einen Knick. Vielleicht beruht das auf Beobachtungsfehlern, da die oben erwähnte Neigung zu Unterkühlungen eine Unsicherheit von einigen Graden bei Bestimmung des Kristallisationsbeginnes naturgemäß mit sich bringt. Man könnte auch daran denken, daß das durch eine in diesem Gebiete vorhandene sehr eng begrenzte Mischungslücke verursacht sein kann. Doch konnte auf keiner der Abkühlungskurven ein Haltepunkt, welcher der Mischungslücke entsprechen würde, konstatiert werden.

Auch in der Struktur der Schiffe (siehe unten) findet diese Vermutung keine Stütze. Wir kommen daher zu dem Schlusse, daß Palladium und Kupfer eine lückenlose Reihe von Mischkristallen miteinander bilden.

Die Schiffe der Reguli boten zunächst ein Aussehen, das mit dieser Annahme vollkommen im Einklang stand.

Das reine Kupfer (Fig. 1, Tafel II) liefs nach der Ätzung mit konzentrierter Salpetersäure die Umrisse länglicher Polygone mit abgerundeten Ecken erkennen. Die Struktur des reinen Palladiums war hiervon recht verschieden. In Fig. 2, Tafel II, welche einen mit konzentrierter Salpetersäure geätzten Schliff von reinem Palladium darstellt, sieht man ein großes scharfkantig begrenztes Polygon, das sich von der dunkler geätzten Umgebung abhebt. Palladium ist dimorph und vermag sowohl regulär wie das Kupfer, als auch hexagonal zu kristallisieren.¹

Die Schiffe mit einem Gehalte von 10 und 20 % Pd zeigten nach dem Ätzen mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd das Bild eines Konglomerates von Mischkristallen mit nicht ausgeglichenen Konzentrationen. Die Umrisse der Polygone hatten die größte Ähnlichkeit mit denen des Kupfers, sie zeigten ebenfalls abgerundete Ecken. Der äußere kupferreichste Teil wurde am stärksten durch das Ätzmittel angegriffen und zeigte nach der Ätzung eine blaue Anlauffarbe, während der mittlere palladium-

¹ Vergl. NAUMANN-ZIRKEL, Elemente der Mineralogie, 14. Aufl., S. 411 u. 415.

reichere Teil, welcher gelb angelaufen war, dem Ätzmittel größeren Widerstand geleistet hatte. Bei einem Gehalte von 30 % Palladium und darüber werden die Schliffe durch ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd so gut wie nicht mehr angegriffen. Mit Salpetersäure geätzt zeigen die Umrisse der einzelnen Polygone ebenfalls die größte Ähnlichkeit mit denen des reinen Kupfers. Das zeigt Fig. 3, Tafel II, welche einen Schliff mit 30 % Pd und Fig. 4, welche einen Schliff mit 70 % Pd darstellt. Bei letzterem Schliffe sind die Umrisse der einzelnen Polygone durch nachträgliches Überpolieren deutlicher sichtbar gemacht. Auch bei Schliffen mit noch höherem Gehalte an Palladium, bis 90 % hinauf, war keine Annäherung der polygonalen Struktur an die des reinen Palladiums zu erkennen, was, wie erwähnt, gegen die oben diskutierte Annahme einer Mischungslücke zwischen 40 und 60 % spricht.

Es scheint hiernach schon durch ganz geringe Beimengung von Kupfer das Palladium die Struktur des Kupfers anzunehmen.

Weiterhin zeigte jedoch die Verwendung eines anderen Ätzmittels, nämlich des verdünnten Königswassers, daß die Strukturen nicht so homogen waren, wie es nach obigem den Anschein hatte. Verdünntes Königswasser als Ätzmittel liefs nämlich nach einiger Zeit in Schliffen, welche 30—70 % Pd enthielten, das Vorhandensein von dünnen, nadelförmigen, meist radialstrahlig angeordneten Kristallen erkennen. Besonders deutlich waren diese Nadeln zu sehen, wenn man nach der Ätzung die Schliffe leicht überpolierte. Fig. 5 u. 6, Tafel II zeigen das Aussehen derartig behandelter Schliffe von denselben Konzentrationen (30 und 70 % Pd) wie die in Fig. 3 u. 4 dargestellten mit Salpetersäure geätzten Schliffe. Ein Maximum der Menge dieses Strukturelementes bei einer bestimmten Konzentration war nicht zu erkennen, es war vielmehr unregelmäßig bei der einen Konzentration in größerer, bei der anderen in geringerer Menge zu beobachten, und machte schätzungsweise nie mehr als 10 % der gesamten Menge aus. Es ist unwahrscheinlich, daß diese Nadeln, trotz ihrer meist radialstrahligen Anordnung, als Elemente der Kristallpolyeder¹ aufzufassen sind, da ein Zusammenhang zwischen der Lage der Nadeln und den Seiten der Polygone nicht zu bestehen schien. Es wurde nun die Möglichkeit erwogen, daß dieses Strukturelement eine Verbindung beider Elemente mit geringer Bildungsgeschwindigkeit sei.¹² Um dieses zu untersuchen, wurde ein

¹ GUERTLER und TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* 45, 221.

² Vergl. dazu TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* 48, 33.

Gemenge von 60 % Palladium und 40 % Kupfer ca. 2 Stunden lang bei 1500° gehalten. Nach dem Erkalten liefs sich keine Vermehrung der Nadeln erkennen. Diese Annahme traf also nicht zu. Ebenso wenig gelang es, eine Verminderung der Nadeln zu erzielen, als ein Schliff mit 60 % Palladium 2 Stunden auf ca. 1180°, also bis dicht unter seine beginnende Schmelztemperatur erhitzt wurde. Dennoch braucht man in diesem Befunde keinen direkten Widerspruch gegen die durch das Schmelzdiagramm wahrscheinlich gemachte Annahme einer lückenlosen Reihe von Mischkristallen zu erkennen. Es ist immerhin möglich, dafs sich hier eine instabile Modifikation der Mischkristalle von Palladium und Kupfer gebildet hat, deren Umwandlungsgeschwindigkeit so gering ist, dafs sie scheinbar stabil ist. Doch ist es auch nicht ausgeschlossen, dafs diese Nadeln einer in der festen Phase stattfindenden Reaktion, deren Wärmetönung, falls sie oberhalb 200° stattfände, sehr gering sein müfste, ihre Entstehung verdanken. Es ist an der Hand des vorhandenen Tatsachenmaterials nicht möglich, eine sichere Angabe über die Natur dieses Strukturelementes zu machen.

Die Farbe der Legierung war bei einem Gehalte von 20 % Palladium und darüber weifs. Eine Legierung aus 90 % Kupfer und 10 % Palladium zeigte noch eine rote Farbe, welche jedoch blasser war als die des Kupfers. Die Härte der Legierungen lag zwischen 3 und 4 nach der MOHSSchen Härteskala. Sie waren ein wenig härter, als ihre Komponenten, die beide etwa die Härte 3 zeigten. Das Maximum der Härte schien eine Legierung aus gleichen Gewichtsteilen Kupfer und Palladium zu besitzen.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie, August 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. August 1906.

Beiträge zur Kenntnis des Silbermonochromats.

II. Mitteilung.

Von

B. M. MARGOSCHES.

In Fortsetzung der Versuche betreffend das Verhalten des Silbermonochromats gegen einige anorganische Säuren¹, erschien es von Interesse, die nur in geringem Maße elektrolytisch dissoziierten Säuren, insbesondere die Essigsäure, in den Kreis der Untersuchung einzubeziehen, und werden im folgenden die bisher erzielten Resultate kurz wiedergegeben. Anschließend hieran werden auch einige Mitteilungen betreffend den Nachweis des Chroms bzw. des Chromations in Form von Silbermonochromat und die Überführung der roten Modifikation des Silbermonochromats in die grünschwärze Modifikation gemacht, welche mit dem oben genannten Verhalten in engem Zusammenhange stehen.

Verhalten von Silbermonochromat gegen Essigsäure.

Nach L. L. DE KONINCK und E. NIHOUL² ist „die Löslichkeit von Silbermonochromat in Essigsäure nicht viel geringer als in Salpetersäure“³ und nach W. AUTENRIETH⁴, welcher bei der Reindarstellung des Silberdichromats durch Behandlung des Silbermonochromats mit Salpetersäure, diese durch Essigsäure zu ersetzen versuchte, „löst weder eine 10 noch 50 % ige Essigsäure erheblichere Mengen von Silbermonochromat auf.“

¹ Vergl. I. Mitteilung: *Z. anorg. Chem.* **41** (1904), 68—84.

² *Zeitschr. angew. Chem.* **4** (1891), 295.

³ Die numerischen Daten sind auf indirektem Wege ermittelt!

⁴ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35** (1902), 2057.

F. P. TREADWELL¹ hebt, im Gegensatz zu dem eben erwähnten, die Unlöslichkeit des Silbermonochromats in Essigsäure hervor, und auch L. MEDICUS² bemerkt, daß Silbermonochromat und auch Silberdichromat in Essigsäure unlöslich sind.

Es lag der Gedanke nahe, daß, falls das letzterwähnte Verhalten des Silbermonochromats gegen Essigsäure sich bestätigen würde, die Anwendung der argentometrischen Methode von MOHR, welche aus bekannten Gründen von beschränkter Anwendbarkeit ist, verallgemeinert werden könnte. Gleichzeitig war es auch von großem Interesse, die Ursache der Verschiedenheit der oben erwähnten Literaturangaben zu ergründen.

Zunächst wurden titrimetrische Versuche nach der MOHRschen Methode, in Gegenwart von Essigsäure, durchgeführt.

Bei Anwendung ein und derselben Menge einer $n/10$ KCl-Lösung und der immer gleichen Anzahl von Tropfen einer Kaliummonochromatlösung (Indikatorlösung) wurden beim Titrieren mit $n/10$ AgNO₃-Lösung je nach der Konzentration der hinzugefügten Essigsäure, verschiedene, stets fehlerhafte Resultate erhalten. Unter Umständen trat der Endpunkt der Titration überhaupt nicht mehr ein.

Aus diesen Versuchen konnte bereits geschlossen werden, daß Silbermonochromat in verdünnter Essigsäure in erheblichem Mafse löslich ist.

Von der Löslichkeit in verdünnter Essigsäure konnte ich mich ferner auch auf folgende Weise überzeugen: In einige Proberöhrchen wurde ungefähr die gleiche Menge von Silbermonochromat hineingegeben und dann in eines derselben Wasser und in die anderen Essigsäure von verschiedener Konzentration hinzugefügt.

In manchen Fällen, nämlich bei geringerer Konzentration der Essigsäure, trat vollständige Lösung ein, in anderen Fällen, bei höherer Konzentration löste sich nur ein Teil des Silbermonochromats auf und nur in dem Proberöhrchen, in welchem Wasser und in jenem, in welchem Eisessig sich befanden, trat praktisch genommen keine Lösung ein.

Die Lösungen sämtlicher Proberöhrchen wurden dann filtriert,

¹ Kurzes Lehrbuch d. analyt. Chemie, 2. Aufl., 1902, Bd. 1, S. 78, 3. Aufl., 1904, Bd. 1, S. 82. Vergl. auch TREADWELL, Tabellen zur qualitativen Analyse, 5. Aufl., 1904. Tabelle II B, Nr. 18.

² Anleitung zur qual. Analyse, 13. Aufl., 1905, S. 64.

und durch Zusatz von Bleiacetatlösung der Nachweis des in Lösung gegangenen Chromats erbracht. In der wässrigen Lösung und in der Eisessiglösung konnten nur Spuren von Chromat nachgewiesen werden, während in den anderen Proberöhrchen verschiedene relativ erhebliche Mengen von Chromat nachgewiesen werden konnten.

Die Löslichkeit des Silbermonochromats in Essigsäure hängt von der Konzentration der Wasserstoffionen der angewandten Säure ab.

Bringt man in einem Proberöhrchen Silbermonochromat mit Eisessig zusammen, so tritt auch nach längerem Stehen keine Lösung ein; fügt man jedoch zu dem in Eisessig aufgeschlämmten Chromat einige Kubikzentimeter Wasser hinzu, so bemerkt man sofort, durch das Auftreten der gelben Farbe des Chromations die stattfindende partielle Lösung. Durch Hinzufügen einer größeren Wassermenge kann unter Umständen auch vollständige Lösung des Chromats erzielt werden.

Die Versuchsbedingungen wurden in mannigfacher Weise abgeändert, wobei stets die gleichen Ergebnisse erzielt wurden.¹

Silbermonochromat kann somit in Eisessig, praktisch, als nahezu unlöslich bezeichnet werden, während eine mit Wasser verdünnte Essigsäure je nach der Konzentration eine größere oder geringere Menge des Monochromats in Lösung bringt. Die Konzentration der Essigsäure, welche dem Löslichkeitsmaximum entspricht, ist noch nicht ermittelt worden.

Das eben geschilderte Verhalten des Silbermonochromats gegen Essigsäure verschiedener Konzentration, steht im Einklange mit den Lehren der elektrolytischen Dissoziationstheorie² — aller-

¹ Von der Unlöslichkeit in Essigsäure von sehr hoher Konzentration kann man sich auch folgendermaßen überzeugen: Zu einer K_2CrO_4 -Lösung fügt man $AgNO_3$ -Lösung hinzu und löst das gebildete Ag_2CrO_4 in NH_3 ; dDurch Eisessig bzw. einer Essigsäure, deren Konzentration der des Eisessigs nahe steht, kann man das Ag_2CrO_4 wieder fällen. Beim Verdünnen tritt wieder Lösung ein.

² Vergl. KOHLRAUSCH und HOLBORN, Das Leitvermögen der Elektrolyte insbesondere der Lösungen. 1898, (S. 154 und 155 Essigsäure). Ich möchte hier auf ein analoges Verhalten von Erdalkalitartraten und -oxalaten gegenüber Essigsäure hinweisen. Dieses Verhalten wurde von W. HERZ und G. MUHS, [Über die Löslichkeit einiger Salze der Erdalkalimetalle mit organischen Säuren in Essigsäure. *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 3715] genau untersucht, und es zeigte sich bei allen Löslichkeitsversuchen, daß der geringste Rückstand aus Wasser und hoher Essigsäurekonzentration verbleibt und die Löslichkeiten mit der elektrischen Leitfähigkeit der Essigsäure annähernd parallel gehen.

dings bisher nur qualitativ — und erklärt die sich widersprechenden Angaben der obengenannten Autoren.

Bemerkt sei ferner, daß feuchtes Silbermonochromat viel leichter löslich ist als trockenes und daß die grünschwarze Modifikation erst bei langer Einwirkungsdauer der Säure das obenbeschriebene Verhalten zeigt.¹ Die Löslichkeit der grünschwarzen Modifikation dürfte eine viel geringere sein als die der roten.

Propionsäure, Kapronsäure, Milchsäure und einige anderen organischen Säuren zeigen gegen Silbermonochromat ein ähnliches Verhalten wie Essigsäure.

Nachweis des Chromations in Form von Silbermonochromat.

Von den vielen zum Nachweis des Chromations empfohlenen Reaktionen, dürfte wohl die am meisten angewandte, die Fällung mit einem löslichen Bleisalz sein.

Das Bleichromat ist in Essigsäure praktisch als unlöslich zu bezeichnen und kann daher der Nachweis auch in essigsaurer Lösung erbracht werden.

TREADWELL empfiehlt den Nachweis des Chromations in Form von Silbermonochromat und zwar in essigsaurer Lösung durchzuführen. So z. B. finden wir op. cit. 1904, S. 357, gelegentlich der Besprechung der Untersuchung von Substanzen, die aufgeschlossen werden müssen, in bezug auf den Chromnachweis folgendes:

„Die Anwesenheit des Chroms ergibt sich oft aus der grünen Farbe des Rückstandes. Bei Anwesenheit von Chromit schmilzt man eine kleine Probe mit Soda und Salpeter in der Platinspirale und erhält, wenn Chrom zugegen ist, eine gelbe Schmelze, welche nach dem Lösen in Wasser und Ansäuern mit Essigsäure mit Silbernitrat eine rotbraune Fällung von Silbermonochromat gibt.“ (Vergl. auch S. 371 daselbst.)

Auch in den genannten Tabellen desselben Autors wird Tabelle 9 B diesbezüglich angeführt: „ Den einen Teil säuert man mit Essigsäure an und versetzt mit Silbernitrat. Eine rotbraune Fällung von Ag_2CrO_4 zeigt Cr an.“ Hier wird zur Kontrolle die Durchführung der Wasserstoffperoxydreaktion empfohlen.

¹ Vergl. auch die I. Mitteilung.

Nach den obigen Angaben ist aber die Löslichkeit des Silbermonochromats von der Konzentration der Essigsäure abhängig, und daher den Nachweis des Chromations in Form von Ag_2CrO_4 nicht einwandfrei.¹

Am ehesten wäre noch der Nachweis des Chromations in Form von Silbermonochromat in neutraler Lösung möglich, aber auch in diesem Falle ist die Überführung in das Bleisalz empfehlenswerter, wie dies insbesondere aus den Löslichkeitsbestimmungen schwerlöslicher Salze in Wasser von F. KOHLRAUSCH² und aus den Untersuchungen von FL. JACKSON³ hervorgeht.

Überführung der roten Modifikation des Silbermonochromats in die grünschwarze Modifikation.

Gelegentlich der Durchführung der Versuche betreffend das Verhalten des Silbermonochromats (rote Modifikation) gegen Essigsäure, wurden die Versuchsbedingungen in mannigfacher Weise abgeändert. So wurde u. a. in einem hohen ca. 5 l fassenden Becherglas eine größere Menge rotes Silbermonochromat durch Hinzufügen von Essigsäure und Wasser unter Umrühren in Lösung gebracht. Die Lösung wurde dann eine längere Zeit sich selbst überlassen. Nach dem Verdampfen eines grossen Teiles der Lösung schieden sich am Boden des Becherglases Kriställchen einer Substanz aus, die sich als mit der der grünschwarzen Modifikation des Silbermonochromats identisch zeigten.

Durch Abdampfen einer essigsauren Lösung von rotem Silbermonochromat oder durch Auskristallisierenlassen einer solchen Chromatlösung, gelangt man zu demselben Ziele.⁴

¹ Allerdings wird durch das in diesem Falle durch Neutralisation mit Essigsäure sich bildende Alkaliacetat die Konzentration der Wasserstoffionen herabgedrückt, (vergl. z. B. den Spezialfall den E. FREUND und G. TOEPFER, *Centrbl. f. klin. Medizin* 1892, 801 anführen), so daß zufallsweise — vielleicht auch bei sehr grossem AgNO_3 -Überschusse — in manchen Fällen der Nachweis erbracht werden könnte.

² *Zeitschr. physik. Chem.* 50 (1905), 355.

³ *Journ. Amer. Chem. Soc.* 25 (1903), 992.

⁴ Vergl. auch die I. Mitteilung l. c. S. 72.

Brünn, Chemisch-technologisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Molekulargröße anorganischer Verbindungen in siedendem Chinolin.*

Von

ERNST BECKMANN.

Die guten Erfahrungen, welche A. WERNER¹ bei Verwendung von Pyridin als Lösungsmittel für anorganische Substanzen gemacht hat, machten es wünschenswert, auch das höher siedende Chinolin zu analogen Versuchen heranzuziehen. Der höhere Siedepunkt desselben bereitet jetzt keine experimentellen Schwierigkeiten mehr.

Versuche über das Lösungsvermögen des Chinolins ergaben das folgende:

Genügend löslich waren Jod; Schwefel; Selen; Arsentrioxyd; Eisenchlorid; Zinkchlorid, -bromid, -jodid; Kadmiumchlorid, -bromid, -jodid; Kobaltchlorür, -bromür, -jodür; Nickelchlorür, -bromür; Kupferchlorür; Quecksilberchlorid; Goldchlorid; Platinchlorür, -chlorid; Natriumplatinchlorid; Paladiumchlorid.

Bei vielen von diesen Substanzen wurde aber die Bestimmung durch andere Schwierigkeiten vereitelt.

Jod, Arsentrioxyd, Eisenchlorid und Quecksilberchlorid sind zu flüchtig, Gold-, Platin- und Paladiumverbindungen zersetzen sich bereits bei der hohen Siedetemperatur des Chinolins, Schwefel und Selen reagierten aber mit dem Lösungsmittel unter Abspaltung von Wasserstoff.

Die verbleibende Zahl von verwendbaren Salzen war demnach nicht allzugroß.

* Nach Versuchen mit WERNER GABEL mitgeteilt.

¹ *Z. anorg. Chem.* **15** (1897), 1; vergl. auch Bestimmungen in Pyridin von SPERANSKY und GOLDBERG, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **32** (a) (1900), 797. — SCHROEDER, *Z. anorg. Chem.* **44** (1905), 1. — WALDEN und CENTNERZWER, *Zeitschr. phys. Chem.* **55** (1906), 321.

Reinigung des benutzten Chinolins.

Besonderer Wert wurde darauf gelegt, dem bereits sehr reinen „Chinolin Kahlbaum“ die letzten Spuren Wassers zu entziehen. Durchleiten eines Stromes von Luft, welche mit Phosphorpentoxyd getrocknet war, führte erst nach ca. 8 Wochen zum gewünschten Erfolg; bei Anwendung von Natrium trat oberhalb seines Schmelzpunktes intensive Reaktion unter Schwärzung ein, dagegen führten folgende beide Verfahren zum Ziel.

1. 200 g Chinolin wurden mit 30 g gepulverten Kaliumhydroxyd 3—4 Tage im geschlossenen Gefäße ins dunkle gestellt. Darauf folgte Fraktionieren über aktiviertem Aluminium.

2. Das vorläufig fraktionierte Chinolin wurde in einem evakuierten Exsikkator bei Lichtabschluß 14 Tage über Phosphorpentoxyd gestellt und zum Gebrauch über aktiviertem Aluminium fraktioniert.

Die verwendeten Produkte gingen bei 232—233° (754 mm) vollständig über.

Zu den Siedeversuchen diente der von E. BECKMANN für höhere Temperaturen angegebene, direkt geheizte Apparat.¹

Leichtlösliche Substanzen wurden in Form von Pastillen, schwerlösliche als Pulver mittels Glaslöffel eingeführt. Da erfahrungsgemäß der Siedepunkt verdünnter Lösungen sich leichter sicher erreichen läßt als der Siedepunkt des reinen Lösungsmittels, wurde dem ersten Wert keine maßgebende Bedeutung beigelegt.

In den folgenden Versuchsserien sind die Konstanten besonders aufgeführt, welche sich ergeben, wenn der Siedepunkt der ersten Lösung als Nullpunkt angesehen wird.

Die molekulare Siedepunktserhöhung für 100 g Chinolin wurde gefunden:

mit Benzil	im Mittel = 55.3
„ Benzoin	„ „ = 56.0
„ Anthrachinon . .	„ „ = 56.8
„ Phenanthrenchinon „	„ „ = 56.2

Der gefundene Mittelwert aller Bestimmungen beträgt: 56.1. BERBLINGER und SCHOLL² fanden 58.4.

¹ Zeitschr. phys. Chem. 53 (1905), 130.

² Ber. deutsch. chem. Ges. 36 (1903), 3430.

Nach der Formel von TROUTON-SCHIFF, $K = 0.0096.T.M.$, würde sich, nebenbei bemerkt, $K = 62.84$ ergeben.

In den unten mitgeteilten Tabellen ist die erste Substanzmenge und ihre Siedepunktserhöhung für die Berechnung der Molekulargewichte ebenfalls nicht mit berücksichtigt worden.¹

Nach den nächstfolgenden Versuchen besitzen Zinkchlorid, -bromid, -jodid in Chinolin normales Molekulargewicht.

Versuche.

Chinolin g	Substanz g	Siedepunkts- erhöhung	Molekular- gewicht
Zinkchlorid $ZnCl_2$			
18.35	0.0358	0.040	
	0.1168	0.210	146
	0.1816	0.365	137
	1.2434	0.490	141
18.71	0.1010	0.285	
	0.2084	0.525	134
	0.2838	0.695	134
	0.3636	0.875	133
18.66	0.1388	0.313	
	0.4130	0.900	140
	0.8080	1.724	143
Mittel der gefundenen Molekulargewichte:			139
Für $ZnCl_2$ berechnet:			136.3
Zinkbromid $ZnBr_2$			
16.21	0.1393	0.205	
	0.3317	0.520	211
	0.5155	0.800	219
	0.6645	0.990	232
17.25	0.1244	0.185	
	0.2716	0.400	223
	0.4419	0.650	222
	0.6097	0.885	226
Mittel der gefundenen Molekulargewichte:			222
Für $ZnBr_2$ berechnet:			225.3

¹ Die jeweils ersten Substanzmengen und Siedepunktserhöhungen einer Serie müssen also von den nachfolgenden abgezogen werden, um zu dem angegebenen Molekulargewicht zu führen.

Chinolin g	Substanz g	Siedepunkts- erhöhung	Molekular- gewicht
Zinkjodid ZnJ_2			
19.02	0.0948	0.085	
	0.2036	0.190	306
	0.3178	0.295	313
	0.4528	0.410	325
17.94	0.1140	0.115	
	0.2232	0.220	325
	0.3536	0.345	326
	0.4700	0.455	327
Mittel der gefundenen Molekulargewichte:			320
Für ZnJ_2 berechnet:			319.1

Kadmiumchlorid, -bromid, -jodid sind in Chinolin ebenfalls normal.

Kadmiumchlorid CdCl_2			
18.90	0.2458	0.383	
	0.5190	0.826	183
	0.8000	1.274	185
	1.1145	1.762	187
	1.4173	2.240	187
17.75	0.3792	0.640	
	0.7900	1.348	183
	1.2364	2.103	185
	1.7191	2.908	187
	2.2369	3.845	184
Mittel der gefundenen Molekulargewichte:			185
Für CdCl_2 berechnet:			183.3

Kadmiumbromid CdBr_2			
18.67	0.4326	0.480	
	0.7334	0.830	258
	1.1748	1.305	270
	1.5980	1.748	275
19.53	0.5113	0.528	
	0.9338	0.979	269
	1.2558	1.315	272
	1.6712	1.740	275
	2.1186	2.208	275
Mittel der gefundenen Molekulargewichte:			271
Für CdBr_2 berechnet:			272.3

Chinolin g	Substanz g	Siedepunkts- erhöhung	Molekular- gewicht
Kadmiumjodid CdJ_2			
18.82	0.4304	0.355	
	0.7552	0.612	377
	1.3430	1.100	365
	1.7664	1.450	364
	2.1780	1.787	364
18.50	0.4190	0.344	
	0.8376	0.694	363
	1.2422	1.042	358
	1.8392	1.552	357
	2.4926	2.104	357

Mittel der gefundenen Molekulargewichte: 363

Für CdJ_2 berechnet: 366.3

Kupferchlorür: Das von MERCK bezogene Präparat „für analytische Zwecke“, wurde mit Eisessig gewaschen und bei 100° getrocknet und stellte ein rein weißes Pulver dar.

Kupferchlorür CuCl			
18.95	0.1512	0.420	
	0.3448	0.858	131
	0.5418	1.228	143
	0.7808	1.640	153
	1.0476	2.052	163
18.68	0.0540	0.165	
	0.1562	0.460	107
	0.6622	1.475	139
	1.1894	2.355	155
	1.5339	2.860	165
	2.0425	3.590	174
18.43	0.0785	0.245	
	0.1543	0.445	115
	0.2145	0.600	117
	0.2821	0.745	124
	0.3455	0.880	128
	0.4139	1.020	132
	0.5073	1.200	137
	0.5907	1.340	142
	0.6825	1.515	145
	0.7948	1.700	150
	0.9003	1.870	154

Für CuCl berechnet: 99.05

Für Cu_2Cl_2 berechnet: 198.1

Trägt man die Molekulargewichte als Ordinaten, die Konzentrationen als Abszissen in ein Koordinatensystem ein, so sieht man, daß bei unendlicher Verdünnung die Werte dem einfachen Molekül entsprechen, daß aber mit Zunahme der Konzentration eine Assoziation zum Doppelmolekül stattzufinden scheint. Ähnliches hat auch WERNER für Kupferchlorür in Pyridin konstatiert.

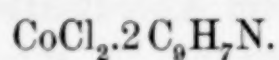
Kobaltchlorür.

Zur Reinigung des Kobaltchlorürs wurde zunächst versucht, das käufliche Präparat in Wasserstoff zu Kobalt zu reduzieren und dieses im Chlorstrom wieder zu Kobaltchlorür zu verwandeln, um dieses schließlic noch zu sublimieren. Die geringen Ausbeuten führten aber dazu, das MERCKsche Präparat umzukristallisieren und den trockenen Kohlensäurestrom zu entwässern. Mit Vorteil wurden zur Kontrolle die Additionsprodukte herangezogen, welche nach F. REITZENSTEIN Kobaltchlorür mit Chinolin bildet. Erhitzt man Kobaltchlorür im offenen Kolben mit Chinolin einige Zeit zum Sieden, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung Chinolinkobaltchlorür: $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ in schönen blauen Kristallen ab. Dieselben wurden aus Alkohol umkristallisiert und im evakuierten Exsikkator getrocknet. Unter Berücksichtigung des Chinolingehaltes gab dieses Präparat die gleichen Resultate wie das vorerwähnte. Die Molekulargewichte waren in verdünnten Lösungen normal und deuten auch in konzentrierten Lösungen auf jedenfalls nur geringe Assoziation.

Kobaltchlorür.

Chinolin g	Substanz g	Siedepunkts- erhöhung	Molekular- gewicht
18.50	0.1648	0.440	
	0.2626	0.658	136
	0.4276	1.020	137
	0.5800	1.325	142
	0.7142	1.620	141
	0.8129	1.798	145
	0.9787	2.170	143
17.01	0.0674	0.207	
	0.1665	0.455	132
	0.2180	0.585	134
	0.2747	0.715	135
	0.3327	0.840	138
	0.4243	1.030	143
	0.5010	1.185	146
Mittel der gefundenen Molekulargewichte:			139
Für CoCl_2 berechnet:			129.9

Chinolinkobaltchlorür.

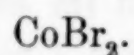


Chinolin g	$\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ g	CoCl_2 g	Siedepunkts- erhöhung	Molekular- gewicht
1. 18.55	0.2020	0.0676	0.195	
	0.4255	0.1424	0.368	131
	0.6457	0.2161	0.530	134
	0.8657	0.2898	0.688	136
	1.1093	0.3713	0.862	138
2. 16.73	0.2204	0.0738	0.205	
	0.4672	0.1564	0.411	135
	0.7546	0.2526	0.650	135
	1.0240	0.3428	0.857	138
	1.3658	0.4572	1.125	140
	1.6946	0.5672	1.377	141

Mittel der gefundenen Molekulargewichte: 136

Für CoCl_2 berechnet: 129.9

Kobaltbromür.



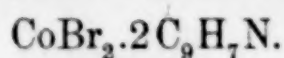
Beim Kobaltbromür wurden die ganz analogen Erfahrungen gemacht wie bei dem Chlorür. Die Molekulargewichte haben sich ebenfalls als normal ergeben.

Chinolin g	CoBr_2 g	Siedepunkts- erhöhung	Molekular- gewicht
17.45	0.1880	0.255	
	0.3904	0.539	229
	0.6380	0.877	233
	0.8898	1.243	228
	1.1862	1.630	233
18.60	0.2226	0.319	
	0.4554	0.634	223
	0.7438	1.021	224
	1.0258	1.388	227
	1.3436	1.792	230

Mittel der gefundenen Molekulargewichte: 228

Für CoBr_2 berechnet: 218.9

Chinolinkobaltbromür.



Chinolin g	CoBr_3 $2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ g	CoBr_2 g	Siedepunkts- erhöhung	Molekular- gewicht
16.72	0.1372	0.0630	0.085	
	0.3368	0.1546	0.225	220
	0.5840	0.2681	0.390	226
	0.8346	0.3831	0.585	215
	1.0062	0.5077	0.765	219
	1.4796	0.7250	1.050	230
17.15	0.2360	0.1083	0.145	
	0.4769	0.2188	0.308	222
	0.7489	0.3436	0.487	225
	1.0663	0.4892	0.691	228
	1.5133	0.6943	0.975	231

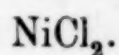
Mittel der gefundenen Molekulargewichte: 224

Für CoBr_2 berechnet: 218.9

Nickelchlorür und -bromür

sind in analoger Weise gereinigt worden, wie die Kobaltverbindungen. Die Additionsprodukte mit Chinolin erwiesen sich gegenüber Alkohol und Äther so unbeständig, daß von ihrer Verwendung abgesehen wurde. Auch die Molekulargewichte dieser Verbindungen stimmen mit dem normalen Werte genügend überein.

Nickelchlorür.

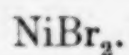


Chinolin g	Substanz g	Siedepunkts- erhöhung	Molekular- gewicht
17.75	0.1130	0.270	
	0.2314	0.555	131
	0.3582	0.852	133
	0.5184	1.224	134
	0.6651	1.557	136
15.82	0.1059	0.285	
	0.2256	0.612	130
	0.3479	0.942	131
	0.4862	1.305	132
	0.7263	1.919	135

Mittel der gefundenen Molekulargewichte: 133

Für NiCl_2 berechnet: 129.6

Nickelbromür.



Chinolin g	Substanz g	Siedepunkts- erhöhung	Molekular- gewicht
16.42	0.1296	0.187	
	0.2560	0.379	225
	0.4080	0.602	229
	0.5778	0.849	231
	0.7380	1.070	235
15.35	0.1318	0.207	
	0.2822	0.452	224
	0.4284	0.684	227
	0.6010	0.959	228
	0.7574	1.192	232

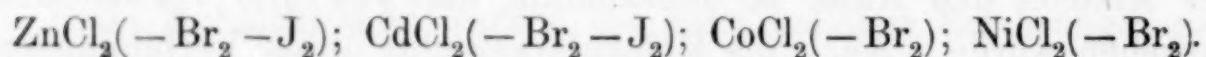
Mittel der gefundenen Molekulargewichte: 229

Für NiBr_2 berechnet: 218.6

Zusammenfassung.

Die molekulare Siedepunktserhöhung des Chinolins ergab sich im Mittel = 56.1° .

Von den untersuchten Salzen lieferten normale Moleküle:



Kupferchlorür führte dagegen zu Werten, welche zeigen, daß in verdünnter Lösung vorhandene Moleküle CuCl sich bei größerer Konzentration zu Molekülen Cu_2Cl_2 assoziieren.

Leipzig, Laboratorium f. angewandte Chemie d. Universität, 25. Juli 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. August 1906.

Über die Knallgaskette.

I. Mitteilung.

Von

F. HABER und F. FLEISCHMANN.

Mit 3 Figuren im Text.

Theoretisches.

Die folgende Mitteilung beschäftigt sich mit dem Nachweis¹, daß man unter Benutzung von heißem Glas und Porzellan als Elektrolyten umkehrbare Knallgasketten bauen kann, welche im Unterschiede von der GROVESchen Gaskette der thermodynamischen Theorie entsprechen.

Es ist darum zunächst eine kurze Erörterung darüber nötig, welche elektromotorischen Kräfte der thermodynamischen Theorie noch zu erwarten sind.

Allgemein gesagt fußt die Theorie auf der Integration der HELMHOLTZschen Differentialgleichung²:

$$A = Q_v + T \frac{\partial A}{\partial T}$$

in welcher A die Reaktionsenergie, Q_v die Wärmetönung bei konstanten Volumen und $\frac{\partial A}{\partial T}$ der Temperaturkoeffizient der Reaktionsenergie ist.

Das Integral dieser Gleichung lautet:

$$A = \text{konst. } T - T \cdot \int \frac{Q_v}{T^2}.$$

Ist Q_v als Temperaturfunktion gegeben durch:

$$Q_v = Q_0 + \sigma'_v T + \sigma'' T^2$$

wo Q_0 die Wärmetönung beim absoluten Nullpunkt, σ'_v die Differenz der spezifischen Wärmen (bei konstantem Volumen) verschwindender und entstehender Stoffe bei -273°C und σ'' die Differenz der Zuwachse ist, welche die mittleren spezifischen Wärmen (zwischen 0°

¹ Vorläufig mitgeteilt in *Z. f. Elektroch.* 12 (1906), 415.

² Nähere Darlegung findet man bei HABER, *Thermodynamik Technischer Gasreaktionen*, München 1905.

und T^0 absolut bei konstantem Volum) mit der Temperatur erfahren, so folgt:

$$A = \text{konst. } T + Q_0 - \sigma_v' T \ln T - \sigma'' T^2.$$

Mit Hilfe der VAN'T HOFFSchen Formel:

$$A = RT \ln K_v - RT \sum v' \ln c',$$

wo K_v die Gleichgewichtskonstante beim Reaktionsverlauf unter konstantem Volum bedeutet, ergibt sich:

$$RT \ln K_v = Q_0 - \sigma_v' T \ln T - \sigma'' T^2 + k \cdot T$$

wo k eine neue Konstante ist, oder

$$A = Q_0 - \sigma_v' T \ln T - \sigma'' T^2 - RT \sum v' \ln c' + k \cdot T.$$

Ersetzt man schliesslich die Konzentrationen durch die Partialdrucke, welche in Atmosphären gerechnet werden mögen, so geht dies über in:

$$A = Q_0 - \sigma_p' T \ln T - \sigma'' T^2 - RT \sum v' \ln p' + k' \cdot T,$$

wo σ_p' sich zum Unterschied von σ_v' auf konstanten Druck bezieht. Das Glied

$$\sum v' \ln p'$$

hat in unserem Falle den Wert:

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}},$$

wenn die Wärmetönung und die Reaktionsenergie auf die Bildung von 1 Mol H_2O aus den Elementen bezogen wird.

Die numerische Auswertung der abgeleiteten Formel ist in verschiedener Art möglich.

So haben HABER und MOSER¹ gelegentlich ihrer Arbeit über das Generatorgaselement eine kurze theoretische Betrachtung angegeben, welche ausgehend von der Reaktionsenergie der Kohlensäurebildung aus Kohlenoxyd und Sauerstoff und andererseits vom Wassergasgleichgewichte zur Reaktionsenergie der Knallgaskette führt, welche sie durch den Ausdruck darstellen:

$$A = 57790 - 0.87 T \ln T - 0.00025 T^2 - 4.56 T \log \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}} - 5.95 T.$$

Diese Formel beruht auf dem analogen Ausdruck für die Kraft des Generatorgaselementes, der einerseits durch die von NERNST und

¹ HABER und MOSER, *Z. f. Elektroch.* 11 (1905), 593.

WARTENBERG¹ beobachtete Kohlensäuredissoziation, andererseits durch die Messungen von HABER und MOSER am Generatorgas-element bestätigt wird, und auf der von HABER aus den HAHN-schen² Werten für das Wassergasgleichgewicht gewonnenen empirischen Formel für die Energie der Wassergasreaktion:

$$A' = -9650 + 1.55 T \ln T - 0.00195 T^2 - 4.56 T \log \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}.$$

Die Reaktionsenergie A ist dabei in Grammkalorien, die Partialdrucke in Atmosphären ausgedrückt.

Der Quotient:

$$\frac{A}{0.239 \cdot 2 \cdot F} = \frac{A}{2 \cdot 23110} = \frac{A}{46220}$$

(0.239 = elektrothermisches Äquivalent, 2 = Anzahl der umgesetzten Äquivalentgewichte) wo $F = 96540$ Coulomb ist, stellt die elektromotorische Kraft der Knallgaskette in Volt dar.

Für die Größe A lassen sich auch von anderen Ausgangspunkten aus numerisch etwas andere Ausdrücke angeben.

Legt man die Werte der spezifischen Wärmen zugrunde, die LANGEN³ durch Explosionsversuche ermittelt hat, so erhält man mit Hilfe der von NERNST und WARTENBERG bestimmten Dissoziation des Wasserdampfes:

$$A'' = 57066 - 2.974 T \ln T + 0.00125 T^2 + 7.6 T - 4.56 T \log \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}.$$

Der Ausdruck ergibt sich im einzelnen seinen numerischen Werten nach durch folgende Überlegung. Es ist die mittlere spezifische Wärme pro Mol eines permanenten Gases zwischen 0°C und $t^\circ \text{C}$ bei konstantem Volum nach LANGEN

$$c_{v(0,t)} = 4.8 + 0.0006 t,$$

danach ist die wahre spezifische Wärme bezogen auf dieselben Einheiten:

$$c_v = 4.8 + 0.0012 t.$$

Oder wenn wir absolute Temperaturen einführen:

$$\begin{aligned} c_v &= 4.8 + 0.0012 (T - 273) \\ &= 4.472 + 0.0012 T. \end{aligned}$$

¹ NERNST und WARTENBERG, *Gött. Nachrichten* 1905, Heft 1.

² HAHN, *Zeitschr. phys. Chem.* 44, 513 und 48, 735.

³ LANGEN, Mitteilungen über Forschungsarbeiten auf dem Gebiet des Ingenieurwesens. Heft 8, 1903.

Also wird die mittlere spezifische Wärme zwischen 0° absolut und T° absolut:

$$c_{v(o, T)} = 4.472 + 0.006 T,$$

und schliesslich wird die mittlere spezifische Wärme pro Mol eines permanenten Gases zwischen 0° absolut und T° absolut bei konstantem Drucke:

$$c_{p(o, T)} = 6.457 + 0.0006 T.$$

In derselben Weise ergibt sich aus dem von LANGEN ermittelten Werte für die spezifische Wärme des Wasserdampfes:

$$c_{v(o, t)} = 5.9 + 0.00215 t,$$

bei der Umrechnung:

$$c_{p(o, T)} = 6.711 + 0.00215 T.$$

Setzt man die Wärmetönung für die Bildung von Wasserdampf aus den Elementen bei konstantem Druck und 100° C oder 373° absolut

$$Q_{373} = 58000 \text{ g cal},$$

so folgt mit Hilfe der angegebenen Werte der spezifischen Wärmen für die Wärmetönung bei konstantem Druck und beliebiger Temperatur in absoluter Zählung

$$Q_T = 57066 + 2.974 T - 0.00125 T^2.$$

Mit Hilfe dieses Wertes für die Wärmetönung aber ergibt sich für die Reaktionsenergie

$$A'' = 57066 - 2.974 T \ln T + 0.00125 T^2 + \text{konst. } T$$

$$- 4.56 T \cdot \log \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}.$$

Im Gleichgewicht ist $A = 0$ und der Wert der Konstanten berechenbar mit Hilfe der Kenntnis der Werte, welche die Partialdrucke der drei beteiligten Gase bei der betreffenden Temperatur im Gleichgewichte haben. Nach den Bestimmungen von NERNST und WARTENBERG betragen diese Partialdrucke in Atmosphären bei:

t°	T_0	$p_{\text{H}_2\text{O}}$	p_{H_2}	p_{O_2}
1124	1397	1	$7.8 \cdot 10^{-5}$	$3.9 \cdot 10^{-5}$
1207	1480	1	$18.9 \cdot 10^{-5}$	$9.45 \cdot 10^{-5}$

Setzt man diese Werte in die zuvor entwickelte Gleichung, so erhält man für die Konstante:

$$7.47 \text{ und } 7.74,$$

woraus dann im Mittel folgt:

$$7.6.$$

Ein dritter Ausdruck möge noch berücksichtigt werden, der in anderen Zeichen und anderer Anordnung von NERNST¹ unlängst für die Reaktionsenergie der Wasserdampfbildung aufgestellt worden ist:

$$A''' = 57300 - 1.75 T \ln T - 0.0003 T^2 + 0.457 T - 4.56 \log \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}.$$

Man kann schliesslich von den durch HOLBORN und AUSTIN² sowie durch HOLBORN und HENNINGS³ neuerdings bis 800° C bestimmten Werten der spezifischen Wärmen ausgehen und danach eine vierte numerische Gleichung für A ableiten. Da indessen die Dissoziation des Wasserdampfes erst von 1100° an bestimmt, die spezifischen Wärmen von HOLBORN und seinen Mitarbeitern aber, wie erwähnt, nur bis 800° ermittelt worden sind, so wird wohl auch bei diesem Vorgehen eine Erhöhung der Genauigkeit nicht zu erwarten sein. Es mag daher genügen, die Ergebnisse der Ausrechnung zusammenzustellen, welche die drei entwickelten Formeln für die Kraft der Knallgaskette in dem hier vorzugsweise wichtigen Temperaturgebiete ergeben. Die Berechnung ist unter der Annahme durchgeführt, dafs

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}} = 1$$

ist.

Temperatur		Kraft der Kette in Volt		
° C	° absolut	E_1	E_2	E_3
25	298	1.180	1.177	1.178
327	600	1.099	1.096	1.098
427	700	1.073	1.068	1.070
527	800	1.043	1.039	1.040
627	900	1.015	1.010	1.012
727	1000	0.986	0.981	0.981
827	1100	0.957	0.953	0.951
927	1200	0.928	0.924	0.920
1027	1300	0.898	0.895	0.889
1127	1400	0.869	0.865	0.857

¹ Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen, *Gött. Nachrichten* 1906.

² HOLBORN u. AUSTIN, Sitzungsber. d. kgl. preufs. Akademie 1905, S. 175.

³ HOLBORN und HENNINGS, *Drudes Ann.* [4] 18 (1905), 739.

Man erkennt, daß die Unsicherheit der numerischen Grundlage nur einige Millivolt für die Kraft der Kette ausmacht. Der an die Spitze gestellte Wert für die Temperatur von 25° C bedarf noch einer kleinen Umrechnung, um mit dem Werte der GROVEschen Knallgaskette verglichen zu werden. Bei letzterer nämlich sind die Partialdrucke:

$$p_{O_2} = 0.969 \text{ Atm.}$$

$$p_{H_2} = 0.969 \text{ „}$$

$$p_{H_2O} = 0.031 \text{ „}$$

und folglich:

$$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} = 0.0325.$$

Danach sind die in der Tabelle für 25° C angeführten Werte um:

$$\left(\frac{4.56 \cdot 298}{46220} \cdot \log 0.0325 \right) \text{ Volt} = + 0.0437 \text{ Volt}$$

zu erhöhen, um den theoretischen Wert der Knallgaskette darzustellen. Diese Berechnung ergibt¹:

E_1	E_2	E_3	E gefunden
1.224	1.221	1.222	1.14 Volt.

Die theoretischen Werte liegen also auf jeden Fall erheblich höher als die experimentell gefundenen.²

¹ Herr LEWIS, *Zeitschr. phys. Chem.* 55 (1906), 465, hat unlängst auf indirektem Wege die Richtigkeit dieses Rechenergebnisses bewiesen. Am Schlusse seiner Arbeit erwähnt Herr LEWIS, daß Herr NERNST, *Z. f. Elektroch.* 11 (1905), 835, die E.M.K. der Knallgaskette zu 1.23 Volt berechnet hat. Wer die Stelle in der Zeitschrift für Elektrochemie nachschlägt wird finden, daß Herr LEWIS' Zitat unvollständig ist; denn es geht aus ihr hervor, daß NERNST u. WARTENBERG einerseits und HABER andererseits gleichzeitig und unabhängig zu wesentlich demselben Resultat hinsichtlich der Kraft der Knallgaskette gelangt sind.

² Die nach Abschluß des Manuskriptes dieser Arbeit erscheinende Arbeit von W. NERNST und H. v. WARTENBERG, *Zeitschr. phys. Chem.* 56 (1906), 534, gibt Anlaß zu der Bemerkung, daß dieses Resultat vor 1½ Jahren gleichzeitig mit der ersten Veröffentlichung der Herren NERNST und v. WARTENBERG von F. HABER in seinem Buche über die Thermodynamik Technischer Gasreaktionen (München 1905) publiziert wurde. Es wurde dort Seite 161 dargethan, daß man für die Kraft der Knallgaskette bei 25° C die Werte 1.208 Volt oder 1.212 Volt oder 1.227 Volt erhält, je nach den Daten die man für die spezifische Wärmen benutzt. Auch sei darauf hingewiesen, daß dort für die Ur-

Welche von den angeführten Berechnungen man bevorzugen soll, kann strittig sein. In allen Formeln aber tritt übereinstimmend das Glied

$$4.56 T \log \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

auf, welches von jeder in der Unsicherheit der spezifischen Wärmen begründeten möglichen Ungenauigkeit frei ist. Betrachten wir nicht die Abhängigkeit der Kettenkraft von der Temperatur, sondern den Einfluß von Partialdruckänderungen der einzelnen Gase bei gegebener, gleichbleibender Temperatur, so kann demnach keinerlei Unsicherheit über die von der Theorie geforderten numerischen Werte obwalten.

Zur Erleichterung der numerischen Rechnungen mag folgende Tabelle dienen, welche die Werte von

$$\frac{4.56 T}{2 F}$$

für eine Reihe von Temperaturen in Volt umgibt.

Temperatur		$\frac{4.56 \cdot T}{2 F}$
° C	° abs.	in Volt
25	298	0.029
227	500	0.049
327	600	0.059
427	700	0.069
527	800	0.079
627	900	0.089
727	1000	0.099
827	1100	0.108
927	1200	0.118
1027	1300	0.128
1127	1400	0.138

Diese thermodynamischen Ausdrücke sind durch Messungen geprüft worden, welche in einem Temperaturgebiete von 330—1100° C ausgeführt wurden.

sache der Abweichung, welche die GROVESche Kette von diesem Werte zeigt, der oxydierte Zustand des Platinmohrs an der Sauerstoffelektrode als Quelle angegeben wird. Man vergl. darüber auch HABER, *Z. f. Elektroch.* 12 (1906), 415.

Experimentelles.

Die Versuche wurden mit Thüringer Hartglas gemacht. Der Elektrolyt bestand aus einem Plättchen von eben diesem Glase, dessen Anordnung aus Fig. 1 ersichtlich ist. Zwei unten zusammengeschmolzene Röhren aus dem genannten Glase werden am Boden platinisiert.¹ Danach werden die Böden aneinander geschmolzen und verblasen, so daß ein beiderseitig platinirtes Plättchen in der

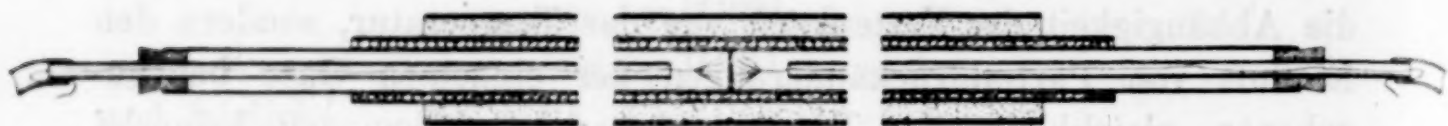


Fig. 1.

Mitte des Gesamtrohres entsteht. Das soweit vorgerichtete Glasrohr wird mitsamt einem Thermoelement in ein Porzellanrohr geschoben, wobei die Lötstelle des Thermopaars neben dem Glasplättchen zu liegen kommt. Das Porzellanrohr seinerseits wird mit Asbestschnur umwickelt in ein Eisenrohr eingeschoben, dessen Lumen durch die Umwicklung gerade ausgefüllt wird. Die Maße sind:

	Länge	äußerer	innerer Durchmesser
Glasrohr . . .	64 cm	12 mm	10 mm
Porzellanrohr .	54 „	20 „	15 „
Eisenrohr . . .	50 „	34 „	26 „

Das Eisenrohr wird in einem kurzen Verbrennungsofen erhitzt, dem das Gas durch einen Gasdruckregler mit konstantem Drucke zugeführt wird. In das Glasrohr wird von jeder Seite eine Porzellankapillare von 7 mm äußerem und 2 mm innerem Durchmesser eingeführt. In dieser Porzellankapillare, die zur Zufuhr von Gasen dient, liegt der Elektroden-Platindraht, der vorn in einer Bürste aus demselben Metalle endet. Die Bürste lehnt sich auf jeder Seite gegen das platinirte Plättchen. Die Öffnung des Glasrohres wird durch einen über die Kapillare gezogenen Gummischlauch geschlossen, der sich in das Glasrohr samt der Kapillare einschiebt. Eine freie Öffnung im Gummischlauche erlaubt den Austritt der Gase. Die Kräfte wurden nach der POGGENDORFSchen Kompensationsmethode mit einem LIPPMANNschen Kapillarelektrometer als Nullinstrument bestimmt.

¹ Als Platinierungsflüssigkeit diente eine käufliche ölige Platinchloridlösung für Feuerplatinierung. Zu der Fig. 1 ist anzumerken, daß nur die Mitte und die Enden der Apparatur in der Figur dargestellt sind.

Versuche in der Nähe von 470° C.

a) Mit Platin.

Eine größere Reihe von Versuchen wurde in der Nähe von 470° C angestellt. Zur Erleichterung der Übersicht über die Zahlen seien einige theoretische Werte für die Kraft der Knallgaskette bei Temperaturen in der Nähe von 470° C in Ergänzung der früheren Tabelle angeführt.

Temperatur		Kraft der Kette in Volt für						Wert in
		$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} = 1$			$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} = 0.0282$			Volt für
° C	absolut	E_1	E_2	E_3	E_1	E_2	E_3	$\frac{4.56 T}{2 F}$
460	733	1.063	1.058	1.060	1.174	1.169	1.171	0.072
470	743	1.060	1.055	1.057	1.173	1.168	1.070	0.073
480	753	1.057	1.052	1.054	1.171	1.166	1.068	0.074

Die zwischen die starken Vertikallinien der Tabelle gestellten Werte sind in erster Linie wichtig. Sie sind mit einem Werte

$$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} = 0.0282$$

berechnet. Dieser Wert ergibt sich aus folgenden Überlegungen. Es wurden völlig reiner Wasserstoff und ein mit 6% N₂ verunreinigter Sauerstoff verwendet. Beide waren mit Wasserdampf bei durchschnittlich 22° C gesättigt und hatten daher eine Wasserdampftension von 19.66 mm. Diese Tension entspricht bei dem mittleren Karlsruher Barometerstande von 751 mm einem Gehalte von 2.62% H₂O-Dampf. Damit ergibt sich, daß der feuchte Wasserstoff 97.38% H₂, der feuchte Sauerstoff 91.56% O₂ enthielt. Demgemäß waren bei 751 mm Gesamtdruck der Gase die Partialdrucke

$$H_2O = 0.0259 \text{ Atm.}$$

$$H_2 = 0.963 \quad "$$

$$O_2 = 0.905 \quad "$$

Der Quotient

$$0.0259$$

$$0.963 \cdot 0.005^{1/2}$$

ergibt den zuvor benutzten Wert 0.0282.

Es sei zunächst ein größerer Versuch mitgeteilt, aus welchem zugleich die Kraft der Knallgaskette und der Einfluss wechselnder Wasserstoff- und Sauerstoffgehalte bei gleichbleibender Wasserdampftension hervorgeht. Es sind bei jeder Messung unter *A* und *B* die auf beiden Seiten des Plättchens wirkenden Gase angegeben. Die Reihenfolge ist diejenige der Beobachtungen.

	Gasarten		Einstellungszeit in Minuten	E.M.K. von A gegen B in Volt	Temp. in ° C
	A	B			
1	H ₂ rein	H ₂ rein	—	+0.045	470
2	H ₂ verd.	"	11	+0.131	470
3	H ₂ rein	"	14	+0.046	470
4	H ₂ verd.	"	7	+0.136	470
5	H ₂ rein	"	13	+0.043	469
6	H ₂ verd.	"	12	+0.136	469
7	H ₂ rein	"	4	+0.043	469
8	H ₂ verd.	"	10	+0.136	460
9	"	O ₂ konz.	46	-1.014	460
10	H ₂ rein	"	7	-1.121	460
11	"	O ₂ verd.	20	-1.062	460
12	"	O ₂ konz.	12	-1.125	460
13	"	O ₂ verd.	30	-1.070	460
14	"	O ₂ konz.	22	-1.129	460
15	"	H ₂ rein	36	+0.037	452

Beim Übergang von 8 zu 9, also von Wasserstofffüllung zur Sauerstofffüllung des Elektrolytrohres, wurde vor dem Sauerstoffstrom ein Kohlensäurestrom durch den Apparat geleitet. Dieses Verfahren wurde stets befolgt, wenn das Rohr abwechselnd mit Sauerstoff und Wasserstoff beschickt wurde. Die Messungen erfolgten bei langsam strömenden Gasen. Für alle Verwendungen des konzentrierten oder verdünnten Sauerstoffes ist es unerlässlich die Strömungsgeschwindigkeit äußerst gering zu wählen. Der Sauerstoffstrom ging so langsam, daß ein Zurückdiffundieren der Luft in das Elektrolytrohr gerade vermieden wurde. Bei raschem Strome erhält man Werte, welche nach der Seite des verdünnten Sauerstoffes oder, was dasselbe ist, nach der Wasserstoffseite abweichen. Bei der Anwendung reinen oder verdünnten Wasserstoffes ist hingegen eine Vermehrung oder Verminderung der Strömungsgeschwindigkeit ganz oder fast ganz ohne Einfluss.

Die Einstellungszeit wurde im allgemeinen so lange ausgedehnt, bis der beobachtete Wert binnen 3 Minuten konstant war. Konnte

dies nicht völlig erreicht werden, so wurde doch niemals die Einstellung für beendet angesehen, wenn sie sich binnen 3 Minuten, — und für den Fall, daß von Wasserstoffbeladung zur Sauerstoffbeladung übergegangen wurde binnen 6 Minuten — um 1.3 Milli-Volt (1 mm des Gefälldrahtes der Kompensationsordnung) änderte.

Es liegt bei diesen Messungen eine gewisse Schwierigkeit darin, daß die Kräfte, welche sich zeigen, wenn beide Seiten des Elektrolyten unter demselben Gase ruhen, weder genau Null noch beliebige Zeit konstant sind. Einstellungen, die sehr lange Zeit auseinander liegen, sind deshalb nicht immer vergleichbar. Auf der anderen Seite läuft man Gefahr, durch unvollständige Beladung irregeführt zu werden, wenn man den Kräften nicht Zeit gönnt sich einzustellen.

Der Wasserstoff, welcher zu den Versuchen verwandt wurde, war dort, wo er als rein bezeichnet ist, aus Zink und Schwefelsäure entwickelt, dann durch Lösungen von KMnO_4 und AgNO_3 geleitet und schließlich über stark erhitzten Palladiumdraht geführt, um alle Sauerstoffreste zu entfernen. Der verdünnte Wasserstoff war bereitet, indem dieser reine Wasserstoff mit reinem, über glühendes Kupfer geführten Stickstoff verdünnt wurde. Die gut durchmischte Gasmasse wurde über Wasser aufbewahrt. Im Wasser befanden sich einige Zinkstangen. In gleicher Weise, wie der reine Wasserstoff, wurden diese verdünnten Wasserstoffgemische, wenn sie den Behälter verließen in dem sie aufbewahrt waren, nochmals über heißen Palladiumdraht geführt. Es liels sich bei der Aufbewahrung der Gase über Wasser, welches Zinkstangen enthielt, nicht vermeiden, daß der Stickstoffgehalt des Gases durch Aufnahme von etwas Stickstoff aus dem Sperrwasser oder durch Abgabe an das Sperrwasser sich änderte. Diese Änderungen waren aber so langsam und so gering, daß die Analyse des Wasserstoffs vor und nach Beendigung eines Versuches niemals nennenswerte Unterschiede der Zusammensetzung ergab. Vor dem Eintritt in das Elektrolytrohr passierten verdünnter wie reiner Wasserstoff dieselbe mit Wasser gefüllte, kleine Waschflasche.

Für die Analyse wurde der verdünnte Wasserstoff direkt aus dem Sammelgefäß entnommen. Da er nun in diesem noch Sauerstoffspuren enthalten konnte, die er vor der Verwendung durch das Überleiten über erhitzten Palladiumdraht verlor, so wurde der zur Analyse verwendete Anteil, ehe sein Volumen abgelesen wurde, zuerst in einem Grisoumeter (Gaspipette mit eingesetztem Glühdraht aus Platin) der Wirkung glühenden Platindrahtes ausgesetzt, dann

das Volumen bestimmt, überschüssige Luft beigemischt, erneut das Volumen ermittelt und darauf das Gemenge wiederum der Wirkung des glühenden Platindrahtes im Grisoumeter unterworfen. Die jetzt eintretende Kontraktion multipliziert mit 0.67 ergab den Wasserstoff.

Zwei gleich ausgeführte Analysen ergaben

4.31 % und 4.44 % Wasserstoff.

Berechnet man danach die Kraft der Konzentrationskette

$$\begin{array}{ccc} \text{H}_2 \text{ konz.} & \text{—} & \text{H}_2 \text{ verd.} \\ 100 \% & & 4.38 \% \end{array}$$

bei der Beobachtungstemperatur von 470° C, so findet man

$$\begin{aligned} E &= 0.073 \log^{10} \frac{100}{4.38} \\ &= 0.099 \text{ Volt.} \end{aligned}$$

Die zuvor mitgeteilten Messungen andererseits ergeben:

1.	0.045
2.	0.131
3.	0.046
4.	0.136
5.	0.043
6.	0.136
7.	0.043
8.	0.136

Bildet man zwischen jeder Messung und der nachfolgenden die Differenz, so erhält man in Volt:

0.086 0.085 0.090 0.093 0.093 0.093 0.093.

Die letzten Werte kommen der Theorie, die 0.099 Volt verlangt, näher als die ersten. Sie sind jedenfalls genauer, da erfahrungsgemäß die erste Einstellung bei diesen Ketten hinter den folgenden an Genauigkeit zurücksteht. Der aus den fünf letzten Messungen hervorgehende Wert von 0.093 Volt liegt von dem theoretischen Werte von 0.099 Volt, wie man sieht nur 6 % ab.

Über den Einfluss, den die Sauerstoffkonzentration übt, geben

die Messungen von 10 — 14 Auskunft. Sie liefern für die Kraft der Konzentrationskette:



folgende Werte als Differenzen:

	Gemessen in Volt	Differenz in Volt
10	1.121	
11	1.062	0.059
12	1.125	0.063
13	1.070	0.055
14	1.129	0.059

Der mittlere Wert dieser vier Differenzen ist:

0.059 Volt.

Als verdünnter Sauerstoff wurde technischer Bombenstickstoff verwendet. Er enthielt im Mittel aus mehreren innerhalb 0.2 % übereinstimmender Analysen

1.81 % O_2 .

Daraus berechnet sich, da der konzentrierte Sauerstoff 94 % O_2 neben 6 % N_2 enthielt, für die Kraft der Konzentrationskette bei 460° C:

$$E = 0.036 \log \frac{94}{1.81} = 0.062 \text{ Volt.}$$

Die verbleibenden kleinen Abweichungen haben sicherlich darin ihren Grund, daß die Endwerte bei der Einstellung der verdünnten Gase nicht völlig erreicht wurden. Es stellt sich, wie aus den mitgeteilten Zahlen hervorgeht, Wasserstoff rascher als Sauerstoff und konzentriertes Gas stets rascher als verdünntes ein.

Aus den mitgeteilten Messungen ergibt sich schließlich der Wert für die Kraft der Knallgaskette. Dabei empfiehlt es sich, nicht die Messungen 8 und 9 in Betracht zu ziehen. Denn die Messungen 9 und 10, welche sich um eine Konzentrationskette



unterscheiden, ergeben

0.107 Volt

Differenz, während wir für diese Konzentrationskette sonst nur 0.093 Volt fanden. Es ist also anzunehmen, daß die Sauerstoff-

aufladung trotz der Einstellungszeit von 46 Minuten bei Messung 9 noch nicht ganz erreicht war, wofür auch die sonst gemachten Erfahrungen bei der erstmaligen Aufladung mit Sauerstoff nach vorangehender längerer Wasserstoffbehandlung sprechen. Demgemäß fällt der als Differenz aus 8 und 9 hervorgehende Wert

H_2 konz. — O_2 konz.

mit

1.150 Volt

auffallend nieder aus. Vergleichen wir hingegen 10 mit 7 oder 5 so erhalten wir als Differenz für die Knallgaskette

1.164 Volt.

Bilden wir andererseits die Differenz von 12 oder 14 mit 15, so finden wir

1.162 bzw. 1.166 Volt.

Die Vernachlässigung der Temperaturunterschiede bei diesem Vergleiche rechtfertigt sich aus einer Betrachtung der früher gebrachten Tabelle der Kräfte, da diese lehrt, daß dadurch nur ein Fehler von ± 0.001 Volt erwachsen kann. Zugleich sieht man, daß die Übereinstimmung mit dem theoretischen Werte eine recht gute ist.

Es sei schliesslich bemerkt, daß die Nullpunktsänderung des Apparates, die bei der langen Dauer der fünfzehn mitgeteilten Versuche 0.008 Volt betrug, den Erfahrungen, die HABER und MOSER bei der Untersuchung des Generatorgaselementes gemacht haben, ganz entspricht.

Der Einfluß der Wasserdampfkonzentration wurde in einem anschließenden besonderen Versuche untersucht. Dabei wurde so vorgegangen, daß der wie früher bereitete und gereinigte Wasserstoff, nachdem er noch eine Waschflasche mit Wasser passiert hatte, mittels einer Verteilungsgabel entweder durch konzentrierte Schwefelsäure oder eine Schwefelsäure, deren spezifisches Gewicht bei $15^\circ = 1.654$ betrug, oder durch eine Waschflasche mit Wasser in das Elektrolytrohr trat. Seine Wasserdampftension betrug in den drei Fällen

20 mm

1 mm

< 1 mm.

Die Theorie des Einflusses, den Unterschiede der Wasserdampftension üben, soll hier nicht näher erörtert werden. Wir wollen uns

begnügen, die einfachste Annahme zu machen, nämlich, daß der Wasserdampf auf das Glas ohne Einwirkung ist. In diesem Falle sollte die Kraft der Kette in den beiden ersten Fällen sich unterscheiden um:

$$\frac{RT}{2F} \ln \frac{20}{1}$$

und zwar bei geringerer Wasserdampftension höher sein. Bei der Versuchstemperatur, die hier zu 450° C gewählt wurde, beträgt dies

$$0.071 \log 20$$

d. h.

$$0.092 \text{ Volt.}$$

Diese Änderung wurde niemals in reproduzierbarer Art erreicht. Der Grund liegt jedenfalls zum Teil darin, daß es mit der benutzten Anordnung nicht möglich ist, bei abwechselndem Leiten wasserdampfarmen und wasserdampfreichen Gases an der Oberfläche des Elektrolytscheibchens die geringe Wasserdampftension des trockeneren Gasstromes zu erhalten. Während der bei Zimmertemperatur durch Wasser geführte Wasserstoff langsam oder rasch strömen kann, ohne daß eine wesentliche Änderung der Einstellung auftritt, zeigt der Wasserstoff, der durch H₂SO₄ vom spezifischen Gewichte 1.654 gegangen ist, sich bei seiner Einstellung von der Strömungsgeschwindigkeit abhängig. Wird diese größer, so nähert sich die Kraft dem theoretischen Werte, wird sie kleiner, so entfernt sie sich davon und nähert sich dem Werte für mit Wasser gewaschenen Wasserstoff. Steigert man die Strömungsgeschwindigkeit immer weiter, so wird der Wert der Kraft schließlich stationär, ohne daß er noch den theoretischen Wert erreichte. Die wahrscheinliche Erklärung für dieses Verhalten liegt in zwei Umständen. Einmal werden bei langsamer Strömung die zuvor von wasserdampfreichem Wasserstoff durchflossenen Zuführungen von dem an ihren Wandungen adsorbierten Wasser an den Gasstrom abgeben. Je schneller der Gasstrom ist, um so weniger macht dies für seinen Wasserdampfgehalt aus. Auf der anderen Seite wird das Glas selbst Wasser aufnehmen, wie dies BUNSEN bereits und sodann WARBURG und IHMORI¹ gezeigt haben, und zwar wird es dies nur wieder sehr langsam abgeben, so daß einem wasserdampfarmen Gasstrome beständig Wasserdampf aus dem Material des

¹ WARBURG und IHMORI, *Wied. Ann.* 27 (1886), 481.

Elektrolyten mit einer gewissen Tension entgegenquillt.¹ Hierbei ist nun zu erwägen, daß der Sitz der elektromotorischen Kraft an der Berührungsstelle des Glases mit dem Elektrodenmaterial sich befindet und nicht an der des Elektrodenmaterials mit dem Gasraum. Die theoretisch erwarteten Werte können nur auftreten, wenn zwischen beiden Seiten des Elektrodenmaterials keine Zustandsverschiedenheit besteht. Eine solche Verschiedenheit wird nun um so weniger auftreten, je dünner die auf dem Plättchen aufgebrachte Metallschicht, je durchlässiger ihr Material für die beteiligten Gase und je poröser sie ist. Übrigens ist auch zu bedenken, daß oberhalb gewisser Werte der Strömungsgeschwindigkeit ebensowenig erwartet werden kann, daß der Wasserdampf dem Wasserstoff beim Passieren der Waschflaschen sich noch mit der Gleichgewichtstension beimischt, wie daß der Gasstrom die erforderliche Temperatur im Ofen annimmt.

Folgende Werte wurden gefunden, indem auf die eine Seite des Elektrolytplättchens dauernd mit Wasser gewaschener armer Wasserstoff, auf die andere Seite abwechselnd mit Wasser und mit Schwefelsäure vom spezifischen Gewichte 1.654 (gemessen bei 15°) gewaschener reiner Wasserstoff geleitet wurde. Der Gasstrom hatte auf beiden Seiten eine fast gleiche ziemlich beträchtliche Geschwindigkeit. Die Temperatur der beiden Waschflüssigkeiten betrug 22° C.

Wasch- flüssigkeit	Einstellungszeit in Minuten	E.M.K. in Volt	ΔE in Volt
H ₂ O	83	-0.024	
H ₂ SO ₄	60	+0.024	0.048
H ₂ O	29	-0.017	0.041
H ₂ SO ₄	35	+0.031	0.048
H ₂ O	35	-0.024	0.055
H ₂ SO ₄	21	+0.037	0.061
H ₂ O	29	-0.022	0.059
H ₂ SO ₄	20	+0.035	0.057
H ₂ O	33	-0.022	0.057

Als wesentliches Ergebnis der Versuchsreihe ist hervorzuheben, daß die Veränderung der Wasserdampftension in der Tat die Kraft erheblich ändert, und zwar dem Sinne nach entsprechend der

¹ Über die theoretische Bedeutung dieser Erscheinung sehe man die gleichzeitig erscheinende Arbeit von HABER und FOSTER in dieser Zeitschrift.

Theorie, denn mit steigendem Wasserdampfgehalt wird die Elektrode *ceteris paribus* sauerstoffähnlicher. Man kann überlegen, daß jedes indifferente Gas, welches dem Wasserstoff beigemischt wird, im selben Sinne wirkt, weil es bei konstantem Gesamtdruck von 1 Atm. den Partialdruck des Wasserstoffs erniedrigt. Der Unterschied aber, welchen die Beimischung oder Nichtbeimischung eines indifferenten Gases zum Wasserstoff ausmacht, beträgt bei den gewählten Mengen (20 mm H₂O-Tension und 1 mm H₂O-Tension) nach Theorie und Beobachtung noch nicht 1 Millivolt. Dieser Nachweis zusammen mit der Beobachtung, daß die Kraft bei Benützung von Wasser als Waschflüssigkeit unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit ist, begründet die Folgerung, daß die früher mitgeteilten Kettenwerte tatsächlich der umkehrbaren Reaktion

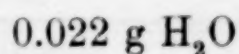


bei solchen Werten des Wasserdampfgehaltes entsprechen, wie sie sich aus der Wasserdampftension des als Waschflüssigkeit benutzten Wassers ergaben.

Zu prüfen war noch die Frage, ob der benützte rasche Gasstrom durch die verdünnte Schwefelsäure tatsächlich bis auf den theoretischen Betrag getrocknet wurde. Zu dem Ende wurden 25.43 l reinen Wasserstoffs in gleichem Tempo, wie bei der Messung selbst, durch dieselben Waschflaschen bei 21° geführt. Sodann passierten sie zwei mit Phosphorpentoxyd beschickte, zuvor gewogene Röhren, an die sich eine Chlorcalciumröhre und zum Schluß eine Gasuhr anschloß. Die Gewichtszunahme der Phosphorpentoxydröhrchen war:

Erstes Röhrchen	Zweites Röhrchen	In Summa
+ 0.0163 g	+ 0.0017 g	+ 0.018 g.

Theoretisch hätten jene 25.43 l entsprechend einer Wasserdampftension von 0.9 mm



an das Phosphorpentoxyd abgeben sollen. Der Wasserstoff verlief also des raschen Stromes ungeachtet die Schwefelsäure nicht feuchter als dem Gleichgewichte entsprach.

b) Versuche bei ca. 470° mit Gold.

Es erschien nun in erster Linie wichtig, diese Versuche mit einem anderen Elektrodenmaterial zu wiederholen. Alle Schwierig-

keiten der GROVESchen Kette haben ihren Grund in der Unsicherheit, welche eine Oxydation des Platins mit sich bringt.

Zu diesem Zwecke wurden nunmehr statt der Platinelektroden solche von Gold benutzt. Die Anordnung war dieselbe. Doch wurde das Elektrolytrohr erst fertig geblasen und dann, nachdem es zuvor noch gut mit HNO_3 und NaOH gereinigt worden war, vergoldet. Zur Vergoldung diente eine schwach alkalische Goldchloridlösung, der eine sehr geringe Menge Glyzerin zugefügt war. Diese schied binnen mehrerer Stunden einen spiegelnden Goldbelag an dem Plättchen und den benachbarten Wänden ab. Von den Wänden wurde der Goldbelag abgewischt, auf dem Plättchen bei etwa 550° festgebrannt, während zugleich Sauerstoff zur Entfernung der Glyzerinreste eingeleitet wurde. Die Elektrodendrähte und Bürsten waren aus Feingold.

Es mag zunächst über einen Versuch berichtet werden, der lediglich den Einfluss wechselnder Wasserstoffkonzentration nachweisen sollte. Zu Beginn liefs man längere Zeit auf beide Seiten des Elektrodenplättchens Sauerstoff wirken. Dabei zeigte die eine Seite sich zunächst um 0.189 Volt positiver als die andere. Dieser Wert verkleinerte sich langsam beim Zuwarten auf 0.105 Volt. Die weitere Abnahme wurde nicht abgewartet, sondern auf die eine Seite nunmehr reiner Wasserstoff geleitet und mit den Messungen begonnen, nachdem die verschiedenen Gase $2\frac{1}{2}$ Stunden auf beide Seiten gewirkt hatten. Die in den zuvor angeführten Zahlen zum Ausdruck kommende allmähliche Ausgleichung der zufälligen Kraftdifferenz auf beiden Seiten des Plättchens, war, wie die folgende Tabelle lehrt, danach nahezu bis zu einem stationären Werte gediehen. Doch fand, wie die Werte der Tabelle lehren, noch immer eine ganz langsame weitere Nullpunktsverschiebung statt. Die Kräfte wurden sämtlich bei 472° ermittelt. Die Gase wurden durch Wasser von 25° gewaschen, ehe sie in den Apparat traten.

Gasart	Temp. in $^\circ\text{C}$	Einstellungszeit in Minuten	E.M.K. gegen 94 %igen O_2 in Volt	ΔE in Volt
H_2 rein	472	—	1.086	
H_2 verd.	472	7	0.999	0.087
H_2 rein	472	7	1.101	0.102
H_2 verd.	472	20	1.004	0.097
H_2 rein	472	12	1.107	0.103
H_2 verd.	472	12	1.007	0.100
H_2 rein	472	13	1.109	0.102

Die Analyse des verdünnten Wasserstoffs ergab:

$$4.15 \text{ ‰ } \text{H}_2.$$

Die Kraft einer Konzentrationskette für:

$$\text{H}_2 \text{ konz.} - \text{H}_2 \text{ verd.}$$

berechnet sich zu

$$0.073 \log \frac{100}{4.15} = 0.101 \text{ Volt.}$$

Die Übereinstimmung mit den gefundenen Werten ist vortrefflich. Das Mittel aus den sechs gefundenen Differenzen ist

$$0.0985 \text{ Volt.}$$

Berücksichtigt man nur die fünf letzten Werte, so beträgt es sogar genau mit der Berechnung übereinstimmend

$$0.101 \text{ Volt.}$$

Man kann aus den gemessenen Daten mit Hilfe der Kenntnis des Wertes für die Knallgaskette bei derselben Temperatur am Platin leicht berechnen, daß die Nullpunktabweichung des Apparates 0.074 Volt bei der ersten und 0.051 Volt bei der letzten Messung betrug. Die einleitend erwähnte Potentialdifferenz von anfangs 0.189 später 0.105 Volt war also, wie dies bei solchen hohen Nullpunktabweichungen stets zu geschehen pflegt, während des 52 Min. langen Versuches noch etwas weiter gefallen.

Der Einfluß einer Konzentrationsänderung des Sauerstoffs wurde in einem Versuche ermittelt, bei welchem zugleich die Kraft der Knallgaskette studiert wurde. Die nachfolgende Tabelle bringt diese Versuche, die in völlig analoger Weise, wie die früheren ausgeführt sind. Doch sei bemerkt, daß die in Betracht kommende Wasserdampftension des Waschwassers bei der ganzen Versuchsreihe 21 mm Hg betrug.

	Gasart		Einstellungszeit in Minuten	Temperatur in ° C	E.M.K. A gegen B in Volt	ΔE in Volt
	A	B				
1	H ₂ rein	O ₂ konz.	—	475	−1.146	0.049
2	„	O ₂ verd.	28	475	−1.097	0.057
3	„	O ₂ konz.	20	475	−1.154	0.056
4	„	O ₂ verd.	32	477	−1.098	0.062
5	„	O ₂ konz.	18	477	−1.160	1.168
6	„	H ₂ rein	37	473	+0.008	1.164
7	„	O ₂ konz.	48	473	−1.156	1.164
8	„	H ₂ rein	18	480	+0.008	

Aus den Werten 1 — 5 ergeben sich für die Kette:

O_2 konz. — O_2 verd.

folgende Werte als Differenzen:

0.049 Volt	Im Mittel der vier Bestimmungen
0.057 „	0.056 Volt.
0.056 „	Im Mittel der drei letzten
0.062 „	0.058 Volt.

Der konz. wie auch der verd. Sauerstoff war derselbe wie bei den entsprechenden Versuchen mit der Platinelektrode. Die erhaltene Kraft der Konzentrationskette stimmt befriedigend mit dem am Platin erhaltenen Werte. Der kleine Temperaturunterschied bedingt, daß die theoretische Kraft sich um den geringen Betrag von 1 Millivolt höher als beim Platin berechnet. Aus den Messungen 5—8 folgt für die Kraft der Kette wiederum aus den Differenzen:

— 1.160		1.168 Volt
	+ 0.008	1.164 „
— 1.156		1.164 „
	+ 0.008	

Das Mittel der drei Werte beträgt:

1.165 Volt.

Dieser Wert ist um 1 Millivolt höher als am Platin. Nach der Theorie könnte man den Goldwert um 2—3 Millivolt tiefer erwarten, da bei seiner Ermittlung die Temperatur sowie der Dampfdruck des Wassers, mit dem der Wasserstoff gewaschen wurde, um ein geringes größer war. Der Unterschied fällt aber in die Versuchsfehler.

Beide Elektrodenmaterialien liefern also untereinander und zugleich mit der thermodynamischen Theorie befriedigend übereinstimmende Werte.

Der Einfluß des Wasserdampfes liefs sich qualitativ auch an der Goldelektrode im Sinne der thermodynamischen Theorie bestätigen. Quantitativ genügten die durch verschiedene Wasserdampfkonzentration hervorgerufenen Änderungen der Kraft noch etwas schlechter wie beim Platin der Theorie. Die Beobachtungen ergaben, wenn man sie wie in früherer Weise darstellt:

Wasch- flüssigkeit	Einstellungszeit in Minuten	E.M.K. gegen O ₂ in Volt	ΔE in Volt
H ₂ O	19	1.138	
H ₂ SO ₄	36	1.162	0.027
H ₂ O	23	1.137	0.025
H ₂ SO ₄	11	1.163	0.026
H ₂ O	6	1.137	0.026

Die Schwefelsäure hatte dieselbe Konzentration wie früher beim Platinversuche. Ihre Temperatur wie die des Wassers war 20° C, so daß annähernd dieselbe Kraft wie beim Platin theoretisch zu gewärtigen war. Der Unterschied im Verhalten läßt sich aus der früher dargelegten Auffassung (S. 260) gut verstehen, wenn man beachtet, daß das Gold eine dichtere Decke auf dem Glase als das Platin bildete.

Es sei hier hervorgehoben, daß beim Übergang zu konz. H₂SO₄ sowohl hier als auch beim Platin stets Kräfte erreichbar waren, welche die mit H₂SO₄ vom spez. Gewichte 1.654 erhaltenen noch übertrafen, wie dies die Theorie erwarten läßt.

Versuche in der Nähe von 570° C.

a) Mit Platin.

Denselben Vergleich der Knallgaskette mit Thüringer Hartglas als Elektrolyt, Platin und Gold als Elektrodensubstanzen haben wir darnach bei einer Temperatur durchgeführt, welche ungefähr 100° höher lag.

Zur Erleichterung des Überblickes über die numerischen Werte soll wiederum eine kleine Tabelle theoretischer Werte in früherer Anordnung dienen. Bei den Platinversuchen betrug die Temperatur der Waschflüssigkeit 21.5° C, was einer Wasserdampftension von 19.07 mm Hg entspricht. Damit folgt für

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}} = 0.0274.$$

Für die Goldversuche ist als Wert für die Wasserdampftension die Tension bei 24° C einzusetzen, was für

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}} = 0.0321$$

als Quotienten ergibt.

Temp. in ° C	Für $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} = 1$.			Für $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} = 0.0321$.			Für $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} = 0.0274$			$\frac{4.56 T}{2 F}$
	E_1	E_2	E_3	E_1	E_2	E_3	E_1	E_2	E_3	
560	1.034	1.029	1.031	1.156	1.151	1.153	1.162	1.157	1.159	0.082
570	1.031	1.026	1.028	1.155	1.150	1.152	1.161	1.157	1.158	0.083
580	1.028	1.023	1.025	1.153	1.148	1.150	1.159	1.154	1.156	0.084

Wie weit diese theoretischen Werte in Wirklichkeit bei den Messungen erreicht wurden, ist aus folgenden tabellarisch geordneten Versuchen zu ersehen. Es kommen zunächst die mit Platinelektroden ausgeführten Versuche.

	Gasarten		Einstellungszeit in Minuten	Temp. in ° C	E.M.K. von A gegen B in Volt
	A	B			
1	H ₂ rein	H ₂ rein	—	543	+0.012
2	"	H ₂ verd.	43	560	—0.124
3	"	H ₂ rein	70	560	+0.011
4	"	H ₂ verd.	11	560	—0.122
5	"	H ₂ rein	62	560	+0.011
6	"	H ₂ verd.	31	560	—0.126
7	"	H ₂ rein	15	560	+0.011
8	"	H ₂ verd.	12	560	—0.127
9	"	H ₂ rein	16	560	+0.011
10	"	O ₂ konz.	66	560	—1.130
11	"	H ₂ rein	24	560	+0.013
12	"	O ₂ konz.	55	560	—1.132
13	"	O ₂ verd.	23	560	—1.064
14	"	O ₂ konz.	10	560	—1.133
15	"	O ₂ verd.	6	560	—1.064
16	"	O ₂ konz.	12	560	—1.133

Aus den neun ersten Messungen folgt für die Konzentrationskette:

H₂ rein — H₂ verd.

1	H ₂ rein	+0.012		
2	H ₂ verd.		—0.124	0.136 Volt
3	H ₂ rein	+0.011		0.135
4	H ₂ verd.		—0.122	0.133
5	H ₂ rein	+0.011		0.133
6	H ₂ verd.		—0.126	0.137
7	H ₂ rein	+0.011		0.137
8	H ₂ verd.		—0.127	0.138
9	H ₂ rein	+0.011		0.138

Die Gasanalyse ergab:

$$2.1 \text{ ‰ } \text{H}_2.$$

Die Formel:

$$0.082 \log \frac{100}{2.1}$$

ergibt für die Kraft in genauer Übereinstimmung mit der Messung:

0.138 Volt.

Aus die Messungen 12—16 folgt für die Konzentrationskette:

O_2 konz. — O_2 verd.

—1.132		
	—1.064	0.068 Volt
—1.133		0.069
	—1.064	0.069
—1.133		0.069

Die Analyse des verdünnten Sauerstoffs ergab:

$$1.9 \text{ ‰}.$$

Die Berechnung nach der Formel

$$0.041 \log \frac{94}{1.9}$$

ergibt in genauer Übereinstimmung mit der Beobachtung

0.069 Volt.

Aus den Messungen 9—12 berechnet sich schliesslich die Kettenkraft:

+0.011		
	—1.130	1.141 Volt
+0.013		1.143
	—1.132	1.145

Das Mittel liegt mit

1.143 Volt

um rund 15 Millivolt unter den in der vorangeschickten Tabelle berechneten theoretischen Werten.

Der Einfluss des Wasserdampfgehaltes wurde hier nicht näher untersucht. Beobachtungen, welche später mitgeteilt werden, lehrten,

dafs auch in diesem Temperaturgebiete dieselben Erscheinungen auftreten, wie in dem um 100° niedrigeren.

b) Versuche in der Nähe von 570° C mit Goldelektroden.

An der Goldelektrode waren die Ergebnisse eines gröfseren Versuches folgende. Die Anordnung der Tabelle ist dieselbe wie früher.

	Gasarten		Einstellungszeit in Minuten	Temp. in $^{\circ}$ C	E.M.K. von A gegen B in Volt
	A	B			
1	H ₂ rein	H ₂ rein	—	572	−0.031
2	O ₂ konz.	„	90	577	+1.127
3	H ₂ rein	„	26	577	−0.022
4	O ₂ konz.	„	22	577	+1.127
5	H ₂ rein	„	45	578	−0.020
6	O ₂ konz.	„	17	576	+1.135
7	O ₂ verd.	„	116	580	+1.057
8	O ₂ konz.	„	19	580	+1.135
9	O ₂ verd.	„	17	574	+1.062
10	O ₂ konz.	„	21	580	+1.134
11	O ₂ verd.	„	37	580	+1.066
12	O ₂ konz.	„	15	578	+1.149
13	H ₂ rein	H ₂ rein	80	569	+0.003
14	„	H ₂ verd.	18	570	−0.112
15	„	H ₂ rein	7	570	+0.003
16	„	H ₂ verd.	7	578	−0.112
17	„	H ₂ rein	9	572	+0.005
18	„	H ₂ verd.	8	572	−0.113
19	„	H ₂ rein	7	572	+0.003

Die Messungen 1—6 sowie 12 und 13 ergeben folgende Werte in Volt für die Kraft der Knallgaskette als Differenzen aufeinanderfolgender Messungen:

1	−0.031	1.158 Volt
2	+1.127	
3	−0.022	1.149
4	+1.127	1.149
5	−0.020	1.147
6	+1.135	1.155
12	+1.149	1.146
13	+0.003	

Das Mittel sämtlicher sechs Werte ist:

1.151 Volt.

Der Wert paßt gut in die Reihe der theoretischen Werte hinein, die vorher mitgeteilt wurden. Er ist ein wenig höher als die am Platin ermittelte Kraft. Doch ist der Unterschied so klein, daß man wohl dazu berechtigt ist, von einer Übereinstimmung beider zu sprechen.

Die Messungen 6—12 ergeben für die Konzentrationskette



wiederum als Differenzen aufeinanderfolgender Beobachtungen:

6		+1.135	
7	+1.057		0.078 Volt
8		+1.135	0.078
9	+1.062		0.073
10		+1.134	0.072
11	+1.066		0.068
12		+1.149	0.083

Das Mittel aller sechs Werte ist:

0.075 Volt.

Der konzentrierte und verdünnte Sauerstoff hatten dieselbe Zusammensetzung wie bei den bei tieferer Temperatur ausgeführten Versuchen. Es berechnet sich daher:

$$0.042 \log \frac{94}{1.81} = 0.072 \text{ Volt.}$$

Schließlich ergaben die sieben letzten Messungen für die Konzentrationskette:



13	+0.003		
14		-0.112	0.115 Volt
15	+0.003		0.115
16		-0.112	0.115
17	+0.005		0.117
18		-0.113	0.118
19	+0.003		0.116

Der verdünnte Wasserstoff war dasselbe Gas, das zu dem bei niedrigerer Temperatur mit der Goldelektrode ausgeführten Versuche gedient hatte, der zeitlich dem hier beschriebenen voranging. Der Gehalt an H_2 betrug 4.15 %.

Die Theorie ergibt also für die Konzentrationskette:

$$0.083 \log \frac{100}{4.15} = 0.115 \text{ Volt,}$$

während die Beobachtung im Mittel der sechs Messungen

0.116 Volt

ergibt.

In einem weiteren Versuche wurde schliesslich der Einfluss des Wasserdampfes untersucht. Das Ergebnis war in früherer Weise dargestellt das folgende:

Wasch- flüssigkeit	Einstellungszeit in Minuten	Temp. in ° C	E.M.K. gegen H ₂ in Volt	ΔE in Volt
H ₂ O	—	561	+0.022	0.021
H ₂ SO ₄	50	558	+0.001	0.017
H ₂ O	77	542	+0.018	0.017
H ₂ SO ₄	20	550	+0.001	0.019
H ₂ O	13	553	+0.020	0.020
H ₂ SO ₄	24	562	±0.000	0.019
H ₂ O	14	564	+0.019	

Die benutzte Schwefelsäure war hier verdünnter als bei den früheren Versuchen. Sie hatte bei 15° ein spez. Gew. von 1.490, entsprechend 58.8 % H₂SO₄. Die Temperatur, welche sie beim Durchgang des Gases besafs, war 24°. Ebenso warm war das im Vergleich dazu benutzte Wasser. Die Tensionen stehen nahezu im Verhältnis 1:5. Der theoretische Unterschied für beide Tensionen berechnet sich bei 560° C zu

$$0.082 \log 5 = 0.057 \text{ Volt.}$$

Die Einwirkung der verschiedenen Wasserdampftension entsprach dem Vorzeichen und der Richtung nach der Theorie, blieb aber numerisch hinter dem theoretischen Werte hier wie früher zurück.

Versuche in der Nähe von 330° C.

Ursprünglich bestand die Absicht, diese Vergleichsbeobachtungen noch auf eine dritte Temperatur zu erstrecken, nämlich auf ungefähr 330°. Versuche mit der Platinelektrode ergaben jedoch, dafs sich bei dieser tiefen Temperatur die Kräfte nur sehr schwer genau einstellen, was eine gewisse Unsicherheit im Gefolge hat. Aus diesem

Grunde wurden die Versuche nicht auf die Goldelektrode ausgedehnt. Es konnte jedoch festgestellt werden, daß auch in diesem Temperaturgebiete die beobachteten Werte der Theorie immerhin noch gut entsprechen.

Die folgende Tabelle stellt die Ergebnisse des ersten Versuches zusammen.

	Gasart		Temp. in ° C	Einstellungszeit in Minuten	E.M.K. von A gegen B in Volt
	A	B			
1	H ₂ rein	H ₂ rein	320	61	0.042
2	H ₂ verd.	„	330	13	0.129
3	H ₂ rein	„	330	16	0.043
4	H ₂ verd.	„	330	8	0.122
5	H ₂ rein	„	330	22	0.040
6	H ₂ verd.	„	330	13	0.120
7	H ₂ rein	„	330	20	0.037
8	O ₂ rein	„	330	154	1.130

Aus diesen Daten berechnet sich, wenn wir die Differenzen bilden, für die Kraft der Konzentrationskette:



0.042		0.087 Volt
	0.129	0.086
0.043		0.079
	0.122	0.082
0.040		0.080
	0.120	0.083
0.037		

Das Mittel beträgt:

0.083 Volt.

Nach der Theorie entspricht dieser Kraft ein Wasserstoffgehalt x , der gegeben ist durch

$$0.083 = 0.059 \log \frac{100}{x}$$

$$x = 3.92 \%$$

Die Gasanalyse ergab:

$$3.5 \%$$

Bei einem anschließenden Versuche wurden für den Einfluß der Sauerstoffkonzentration und die Kettenkraft folgende Daten bei 340° ermittelt:

	Gasart		Einstellungszeit in Minuten	E.M.K. A gegen B in Volt
	A	B		
1	O ₂ konz.	H ₂ rein	—	1.155
2	O ₂ verd.	"	23	1.115
3	O ₂ konz.	"	19	1.153
4	O ₂ verd.	"	32	1.108
5	O ₂ konz.	"	24	1.156
6	H ₂ rein	"	33	-0.016
7	Luft	"	600	1.119
8	O ₂ konz.	"	41	1.138
9	H ₂ rein	"	65	-0.025

Die Messungen 1—5 ergaben für die Sauerstoffkonzentrationskette:

1.155		
	1.115	0.040 Volt
1.153		0.038
	1.108	0.045
1.156		0.048

Das Mittel aus dieser Versuchsreihe ist:

0.0428 Volt.

Berechnet man aus dem Sauerstoffgehalte von

94 % O₂ bzw. 1.81 % O₂

die theoretische Kraft nach

$$0.030 \log \frac{94}{1.81}$$

so findet man, daß deren Wert

0.0515 Volt

betragen müßte. Hier kommt die Einstellungsschwierigkeit, die bei der niedrigen Versuchstemperatur besteht, deutlich zum Ausdruck.

Eine genauere Übereinstimmung mit der Theorie findet sich bei der Sauerstoffkonzentrationskette, welche durch die Werte 7 und 8 gegeben ist. Hier, wo der verdünnte Sauerstoff immerhin noch 21 % O₂ enthält, ist die gefundene Kraft (Differenz 8 — 7)

0.019 Volt,

während die Theorie für diese Temperatur bei Luft gegen 94 % igen Sauerstoff den Wert

0.0196 Volt

verlangt.

Für die Kraft der Knallgaskette ergaben die Daten:

5	+1.156		1.172 Volt
6		-0.016	
8	+1.138		1.163
9		-0.025	

Das Paar 6 und 7 oder 6 und 8 zu benutzen geht nicht an, da die zehnstündige Einstellungszeit bei 7 eine Wanderung des Nullpunktes des Elektrolytplättchens wahrscheinlich macht, was auch tatsächlich in der Differenz der Werte 6 und 9 augenscheinlich zum Ausdruck kommt. Aus den Zahlen des vorhergehenden Versuches ergibt sich ferner mit Hilfe der Messungen, die dort Nummer 7 und 8 tragen, für die Knallgaskette

$$\begin{array}{l} + 1.130 \\ - 0.037 \end{array} > 1.167 \text{ Volt.}$$

Die Messungen sind mit Waschwasser von 22° bis 23° gemacht, so daß die Wasserdampftension der Versuchsgase 20.3 mm betrug. Für Sauerstoff von 94% und reinen H₂ berechnet sich bei der genannten Dampftension die Kraft der Kette bei den maßgeblichen Temperaturen von 330° und 340° C.

Temp. in °C	Für $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} = 1.$			Für $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} = 0.0287.$			$\frac{4.56 T}{2 F}$
	E_1	E_2	E_3	E_1	E_2	E_3	
330	1.098	1.095	1.097	1.187	1.184	1.186	0.059
340	1.095	1.091	1.093	1.184	1.180	1.182	0.060

Die berechneten Kettenwerte liegen mit

1.167 Volt

nicht erheblich tiefer. Die Möglichkeit, auch bei dieser tiefen Temperatur bessere Einstellungen und damit auch genauere Werte zu erhalten, erscheint, wenn man andere Gläser und vielleicht auch andere Elektrodenmaterialien gebraucht, nicht ausgeschlossen.

Weitere Versuche mit Glas als Elektrolyt.

Den im vorigen Abschnitt mitgeteilten Messungen mit Glas als Elektrolyt gingen zahlreiche Vorversuche voraus, welche der Er-

mittlung einer zweckmäßigen Versuchsanordnung und der Feststellung gewidmet waren, unter welchen Bedingungen am besten reproduzierbare Werte erhalten werden.

Zwei eigentümliche Tatsachen traten bei diesen Messungen besonders hervor:

1. Dafs die Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs die Kraft sehr stark beeinflusst und zwar in dem Sinne, dafs mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit die Sauerstoffelektrode wasserstoffähnlicher erscheint.

2. Dafs die abwechselnde Vorbehandlung beider Elektroden bzw. Glasseiten mit oxydierendem und reduzierendem Gase unerläßlich ist, wenn man die Nullpunktabweichung einigermaßen schnell auf kleine und stationäre Werte bringen will.

Eine nähere Mitteilung dieser informatorischen Beobachtungen erscheint um so mehr entbehrlich, als überall Zahlen erhalten wurden, die im wesentlichen mit den mitgeteilten übereinstimmen. Wer sich der Mühe unterzieht, diese Beobachtungen zu wiederholen, wird sich leicht überzeugen, dafs nichts einfacher ist, als Zahlen zu erhalten, welche mit einiger Annäherung der Theorie entsprechen. Dagegen gelingt es nicht ohne Übung und Geduld, Meßreihen zu erhalten, welche von Einstellungsunregelmäßigkeiten soweit frei sind wie diejenigen, die hier zuvor mitgeteilt wurden. Berechnet man vor dem Versuch nach der Theorie, welche numerischen Werte zu erwarten sind, so erleichtert man sich die Gewinnung guter Reihen sehr, da man herausfallende Werte sofort entdeckt und der Ursache ihrer Abweichung nachgehen kann, aber man unterliegt leicht einer unbewussten Verführung, die Einstellung für konstant anzusprechen, wenn sie den berechneten Wert gerade erreicht hat. Wir haben dieses Verfahren deshalb grundsätzlich vermieden.

Von den zahlreichen weiteren Beobachtungen, die wir angestellt haben, seien nur zwei Reihen hier besonders hervorgehoben.

Die eine lehrt, dafs man sich anderer Glasarten bedienen kann, ohne andere Kräfte zu erhalten.

Die andere zeigt deutlich, dafs der Einfluß einer vermehrten Wasserdampftension, wie er bei Benutzung heißen Wassers als Waschflüssigkeit zur Geltung kommt, ebenfalls im Sinne der Theorie sich äußert.

Der erste Versuch wurde mit der von HABER und MOSER bei ihrer Untersuchung des Generatorgaselementes benutzten Anordnung gemacht, bei welcher ein beiderseitig am Boden platinirtes Reagenz-

glas aus leicht schmelzbarem Thüringer Glase den Elektrolyten abgab. Als Heizflüssigkeit diente siedender Schwefel. Die Kraft wurde wie bei HABER und MOSER in ruhendem Zustande der Gase gemessen. Eine unangenehme Störung, zu welcher der Apparat, dessen oberer Teil auf gewöhnlicher Temperatur sich befand, leicht Anlaß gab, nämlich die Kondensation von Wasserdampf an den Wänden oben, der dann bei ruhendem Gase abwärts diffundierte und die Wasserdampftension steigerte, wurde dadurch vermieden, daß der Kohlensäurestrom, welcher zwischen der abwechselnden Wasserstoff- und Sauerstoffbeschickung durch das Elektrolytrohr geleitet wurde, mit konzentriertem H_2SO_4 getrocknet und einige Minuten in starkem Gange gehalten wurde.

Die Messung ergab folgende Werte gegen Luft, die sich stets auf der Außenseite des Elektrolytglases befand:

	Gasart	Einstellungszeit in Minuten	E.M.K. gegen Luft in Volt	ΔE in Volt
1	H_2 rein	27	-1.175	
2	O_2 konz.	63	+0.033	1.208
3	H_2 rein	57	-1.165	1.198
4	O_2 konz.	32	+0.040	1.205
5	H_2 rein	57	-1.165	1.205
6	H_2 verd.	41	-1.074	0.091
7	H_2 rein	47	-1.165	0.091
8	H_2 verd.	64	-1.070	0.095
9	O_2 rein	94	+0.050	[1.120]
10	H_2 rein	25	-1.153	1.203
11	H_2 verd.	105	-1.074	0.079
12	H_2 rein	45	-1.161	0.087

Die Werte dieser zwölf Messungen entsprechen der Theorie ziemlich genau und liefern im Mittel

für die Knallgaskette **1.204 Volt,**

für die Wasserstoffkonzentrationskette

0.089 Volt.

Auch der in eckige Klammer gesetzte Wert für die sonst nicht auftretende Kraft

H_2 verd. — O_2 konz.

ordnet sich gut ein.

Das Wasser, mit welchem der Wasserstoff gewaschen wurde, besaß 18°C und folglich 15.4 mm Tension. Der an diesem Tage besonders hohe barometrische Druck betrug 772 mm. Die Kraft der Knallgaskette für einen Wasserstoff, der eine Wasserdampftension von 15.4 mm besitzt und für den verwendeten 95 %igen Sauerstoff berechnet sich bei 440° zu:

E_1	E_2	E_3
1.202	1.197	1.199.

Der verdünnte Wasserstoff enthielt nach der Analyse:

$$0.46 \% \text{H}_2.$$

Berechnet man seinen Gehalt nach der thermodynamischen Formel aus der gemessenen Kraft der Konzentrationskette, so findet man

$$0.57 \% \text{H}_2,$$

was kaum die Fehlergrenze der gasanalytischen Bestimmung übersteigt.

Beide Ergebnisse besitzen zwar ihrer Natur als Vorversuche gemäß nicht die volle erreichbare Genauigkeit, lassen aber doch deutlich erkennen, daß mit weichem Glase dieselben Werte, wie mit hartem zu gewinnen sind.

Von dem weichen Glase wurde lediglich abgegangen wegen der Befürchtung, es möchte durch Wasserdampf zu stark angegriffen werden und dann den Einfluß wechselnder Wasserdampftension nicht befriedigend anzeigen. Vor dem Übergang zum Thüringer Hartglas wurde eben aus diesem Grunde das Thermometerglas 59/III von Schott und Genossen in Jena benutzt.¹ Lediglich Platinierungsschwierigkeiten boten den Anlaß, von diesem durch seinen hohen Natrongehalt gut leitenden, durch seinen geringen Ausdehnungskoeffizienten, hohen Schmelzpunkt und bedeutende Wasserdampfbeständigkeit ausgezeichneten Borosilikat-Glas Abstand zu nehmen und auf das leichter platinierbare „Thüringer Hartglas“ überzugehen. Denn ein möglichst dünner gut haftender Platinbelag ist für den Erfolg der Versuche ganz besonders ausschlaggebend.

Von den mit dem Glase 59/III ausgeführten Versuchen mag daher nur einer berichtet werden, bei dem es ganz besonders auf die Wasserbeständigkeit des Glases ankam. Fig. 2 wird die Versuchsanordnung verdeutlichen.

¹ Wir sind dieser Firma großen Dank für die Freundlichkeit schuldig mit der sie uns verschiedene Arten von Glasrohren zur Verfügung stellte.

Durch die in einem Thermostaten auf 71° erhitzte Waschflasche *A* trat der Wasserstoffstrom mittels eines verkitteten Schliffes in das Elektrolytrohr *B*, das er durch das Röhrchen *C* verlief. Andererseits konnte Wasserstoff von *D* aus eingeleitet werden, wo er zuvor eine Waschflasche mit Wasser von 19° passierte. Er entwich dann bei *E*. Die Elektrolytstelle, welche beiderseitig plati-

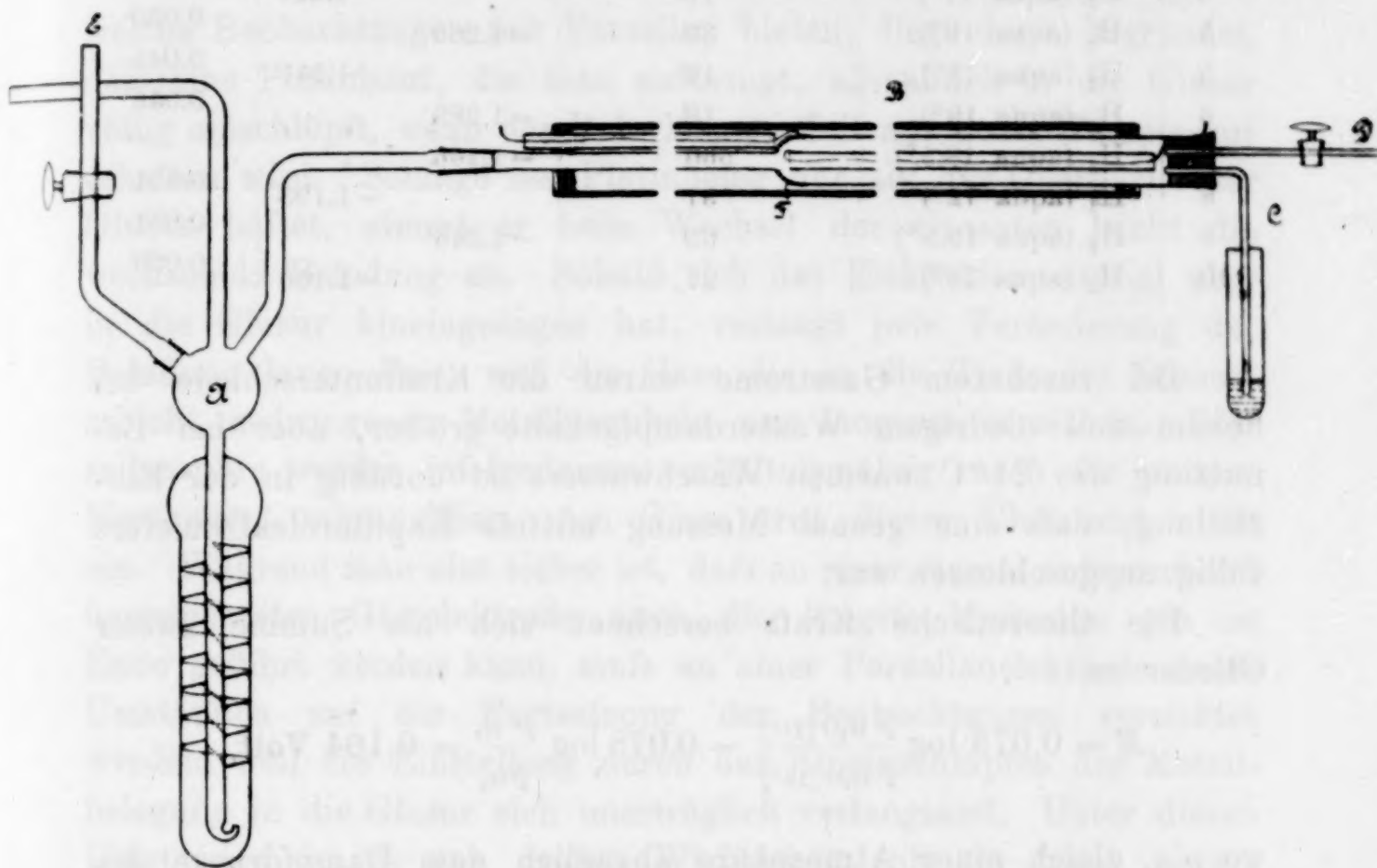


Fig. 2.

niert war, befand sich bei *F*. Von ihr führte ein Platindraht, der in einer Porzellankapillare ruhte, nach links ab, während der andere, innere Kontaktdraht durch eine dicke unten mit Platindraht umwickelte schwere Porzellankapillare nach rechts abführte. Das Elektrolytrohr ruhte in einem weiten Porzellanrohr, das seinerseits in einem elektrischen Horizontalofen, wie ihn die Firma Heräus in den Handel bringt, erhitzt wurde.

Folgende Werte wurden gegen Luft als Vergleichselektrode bei 518° C beobachtet. Die Werte wurden bei langsamem Gasstrom ermittelt. Aus den Daten ist zu ersehen, daß die Kraft der Kette mit der Steigerung der Wasserdampftension im Sinne der Theorie abnimmt und zwar im Mittel der Beobachtungen um

0.055 Volt.

	Gasart Waschflüssigkeit	Einstellungszeit in Minuten	E.M.K. gegen Luft in Volt	ΔE in Volt
1	O ₂ (aqua 19°)	134	—0.079	1.196
2	H ₂ (aqua 19°)	25	—1.275	0.048
3	H ₂ (aqua 71°)	19	—1.227	0.059
4	H ₂ (aqua 19°)	30	—1.286	0.045
5	H ₂ (aqua 71°)	12	—1.241	0.048
6	H ₂ (aqua 19°)	18	—1.289	0.071
7	H ₂ (aqua 18.5°)	560	—1.266	0.051
8	H ₂ (aqua 72°)	37	—1.195	0.060
9	H ₂ (aqua 19.5°)	65	—1.246	
10	H ₂ (aqua 73°)	27	—1.186	

Bei rascherem Gasstrome waren die Kraftunterschiede bei hohem und niedrigem Wasserdampfgehalte gröfser, aber bei Benutzung des 71° C warmen Waschwassers so unruhig in der Einstellung, dafs eine genaue Messung mittels Kapillarelektrometers völlig ausgeschlossen war.

Die theoretische Kraft berechnet sich als Summe zweier Glieder zu

$$E = 0.078 \log \frac{p_{\text{H}_2\text{O}} [71^\circ]}{p_{\text{H}_2\text{O}} [19^\circ]} - 0.078 \log \frac{p'_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2}} = 0.104 \text{ Volt,}$$

wo p'_{H_2} gleich einer Atmosphäre abzüglich dem Dampfdrucke des Wassers von 71° ist. Eine weitere Annäherung an den theoretischen Wert konnte nicht erreicht werden, da, wie bereits ausgeführt, nur bei sehr langsamem Strome zu messen war und sich dabei leicht Wasser im Rohre niederschlug, wodurch die Wasserdampftension des bei 71° gesättigten Gases vermindert wurde, während andererseits bei umgekehrtem Leiten des wasserdampfarmen Wasserstoffs der Dampfgehalt durch Aufnahme in der Nähe der Eintrittsstelle kondensierten Wassers über die Tension von 19° hinaus erhöht wurde.

Versuche mit Porzellan als Elektrolyten.

Um die Messungen auf ein größeres Temperaturgebiet auszudehnen und zugleich einen anderen Elektrolyten zu benutzen, wurden weitere Versuche an Porzellan vorgenommen. Da unglasiertes Porzellan nicht gasdicht ist, so wurden auf beiden

Seiten glasierte Porzellanröhren verwandt. Als Elektrodenmaterial diente vornehmlich Platin. Der Schmelzpunkt der Glasur begrenzt das zugängliche Temperaturbereich nach oben hin auf etwa 1100° C. Auf der anderen Seite zieht das mit fallender Temperatur abnehmende Leitvermögen des Porzellans bei etwa 600° eine untere Grenze. Die wesentliche Schwierigkeit, welche Beobachtungen mit Porzellan bieten, liegt darin begründet, daß eine Platinhaut, die man aufbringt, allmählich in die Glasur völlig einschlüpft, wenn das Rohr längere Zeit auf hoher Temperatur erhalten wird. Solange der Platinbelag nur auf der Oberfläche der Glasur haftet, nimmt er beim Wechsel der Gasarten leicht die wechselnde Beladung an. Sobald sich das Elektrodenmaterial aber in die Glasur hineingezogen hat, verlangt jede Veränderung der Beladung lange Zeit, weil die Gase die in die Tiefe der Glasurschicht gedrunkenen Metallpartikeln nur langsam erreichen. Porzellanrohre werden infolgedessen verhältnismäßig rasch für weitere Messungen unbrauchbar. Am Glase tritt dieser Übelstand nicht ein. Während man also sicher ist, daß an einer einmal entsprechend hergerichteten Glaselektrode auch die längste Messreihe gut zu Ende geführt werden kann, muß an einer Porzellanelektrode unter Umständen auf die Fortsetzung der Beobachtungen verzichtet werden, weil die Einstellung durch das Hineinschlüpfen der Metallbelegung in die Glasur sich unerträglich verlangsamt. Unter diesen Umständen ist es von großer Wichtigkeit, ob ein frisch hergerichtetes Porzellanrohr gar keine oder eine kleine Nullpunktsabweichung zeigt, oder ob eine große Nullpunktsabweichung vorhanden ist, die erst langsam beim Erhitzen verschwindet. In dem letzten Falle geht gerade diejenige Zeit für die Messung verloren, während deren das Elektrodenmetall noch nicht tief in die Glasur eingedrungen ist. Um die Nullpunktsabweichungen, deren Einfluss hier also besonders störend empfunden wurde, zum raschen Verschwinden zu bringen, wurde versucht, durch einen äußeren Strom vor Beginn der Messung den Porzellanelektrolyten zu polarisieren. Die durch die Polarisation hervorgebrachte Gegenkraft klang aber nach Unterbrechung des Polarisationsstromes rasch ab und nach ihrem Abklingen zeigte sich wieder mit geringer Veränderung die frühere Nullpunktsabweichung. Zweckmäßiger erwies es sich, die beiden Belegungen des Porzellanrohres kurz zu schließen. Jedoch auch in diesem Falle verschwand eine etwa vorhandene Nullpunktsabweichung nur sehr langsam. Diese Verhältnisse haben es

mit sich gebracht, daß die Versuche mit Porzellan bisher nicht zu einem endgültigen Abschlusse geführt wurden. Immerhin ergänzen sie die am Glase ausgeführten Versuche recht gut. Die Messungen am Porzellan sind mit zwei verschiedenen Versuchsanordnungen vorgenommen worden, von denen die eine

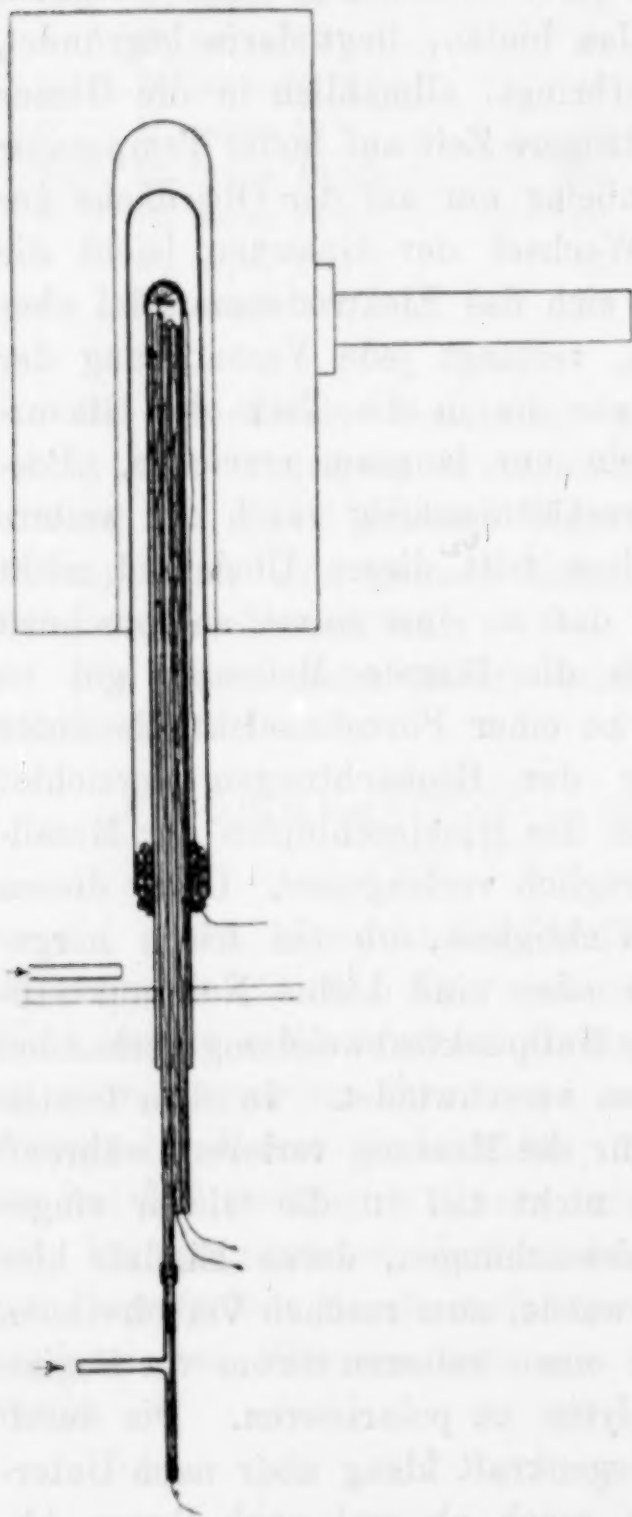


Fig. 3.

als die horizontale, die andere als die vertikale künftig bezeichnet wird.

Die horizontale Anordnung besteht im wesentlichen aus drei ineinandergeschobenen Porzellanröhren. Zwischen der äußersten und der mittleren Röhre strömt dauernd in langsamem Gange Luft. Zwischen dem mittleren und inneren Rohre wurden die Versuchsgase hindurchgeleitet. Durch die innerste kapillare Röhre war das Thermopaar hindurchgezogen. Das mittlere Rohr diente als Elektrolytrohr. Sein Mittelstück wurde auf 10 cm Länge innen und außen platinisiert. Das ganze Rohrsystem war durch einen Heräusschen Horizontalofen hindurchgezogen und zwar so, daß eine isolierende Luftschicht das mit Platinfolie bewickelte Heizrohr des Heräusschen Ofens überall von dem äußersten der drei Rohre schied, um die sonst bei 1000° bereits sehr unangenehm bemerkbar werden den vagabundierenden Ströme auszuschließen.¹

¹ Es ist unverkennbar, daß die von F. HABER vor 10 Jahren in die Laboratoriumspraxis eingeführten Platin-Rohröfen (Habilitationsschrift, München 1906, Seite 45) in dieser Hinsicht viele Vorteile bieten, da sie mit niedriger Spannung arbeiten. Betreibt man sie nach dem sehr einleuchtenden Vorschlag

Die vertikale Anordnung ist in Fig. 3 dargestellt. Man erkennt darin einen der von W. C. Heräus in den Verkehr gebrachten Ofen zum Anlassen von Stählen, den die Firma W. C. Heräus in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt hatte. Der Ofen selbst ist mit der Mündung nach abwärts aufgehängt. Darin befinden sich zwei von unten eingeschobene und mit Klammern am unteren, herausragenden, kalten Teil festgehaltene Porzellanrohre mit halbkugelförmigem Boden, von denen das innere, am Boden innen und außen platinisiert, als Elektrolyt wirkt. In ihm steckt ein Bündel von drei Porzellankapillaren, von denen zwei die beiden Drähte eines Thermoelementes aufnehmen, während die dritte den Elektrodendraht mit der daran befindlichen Kontaktbürste trägt. Dieses dritte Kapillarrohr ist an seinem unteren Ende mit einem T-Stück verbunden, durch dessen abwärtsgerichtete Öffnung der Elektrodendraht, mit Paraffin vergossen, ins freie tritt, während durch das horizontale Ansatzrohr wechselnde Gase den Elektroden zugeführt werden. Die beiden oben halbkugelförmig geschlossenen Rohre sind nach unten offen. Eine Vermischung der Gase mit der atmosphärischen Luft, welche auf der Innenseite des Elektrolytrohres durch den mangelnden Verschluss befürchtet werden könnte, tritt nicht ein, da alle benutzten Gase mit Ausnahme des reinen Sauerstoffs schon bei gewöhnlicher Temperatur leichter als Luft sind und bei der hohen Versuchstemperatur deshalb einschließend des reinen Sauerstoffs in die darunter liegende kalte Luft nicht hinabzufallen vermögen. Die langsame Vermischung aber, welche durch die Diffusion herbeigeführt wird, wird in ihrer Wirkung mehr als überwogen durch die der Diffusion entgegengerichtete Bewegung der Gasmasse. Um andererseits zu verhüten, daß der langsam aus dem inneren Rohre austretende Gasstrom im äußeren Rohre aufsteigt, das dauernd als Luftelektrode dienen soll, wurde eine Asbestscheibe in horizontaler Lage auf das innere Rohr aufgeschoben und dauernd über dieselbe hinweg gleichfalls in horizontaler Richtung ein Luftstrom geblasen. Auf der Außenseite des Elektrolytrohres bewirkt ein um die platinisierte Fläche des Rohres gewundener Platindraht den Kontakt. Der ringförmige Raum zwischen dem äußeren Rohr und dem platinisierten Elektrolytrohr ist am unteren Ende mit Asbest verstopft, wie die Figur zeigt.

VON NERNST UND WARTENBERG (l. c.) mit Wechselstrom, so wird man voraussichtlich von den Störungen ganz frei, welche die vagabundierenden Ströme bringen. Es wäre erwünscht, wenn solche Öfen in den Verkehr kämen.

Es sei zunächst ein Versuch angeführt, der mit der horizontalen Anordnung in der Nähe von 800° ausgeführt wurde.

Gasart Waschflüssigkeit	Temp. in ° C	Einstellungszeit in Minuten	E.M.K. gegen Luft in Volt	ΔE in Volt
H ₂ rein (H ₂ SO ₄ konz.)	795	236	−1.167	0.074
H ₂ rein (H ₂ O)	800	11	−1.093	1.097
O ₂ konz. (H ₂ O)	805	800	+0.004	1.088
H ₂ rein (H ₂ O)	807	167	−1.084	

Man erkennt aus der Messung erstlich qualitativ den Einfluß der Trocknung, der sich im Sinne der Theorie geltend macht. Sodann tritt sehr deutlich die früher erwähnte Langsamkeit der Beladung bei länger benützten Rohren hervor. Die Temperatur des Waschwassers betrug 21.5° C, der benutzte Sauerstoff hatte 94 % O₂ und 6 % N₂.

Daraus berechnet sich das Verhältnis:

$$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} = 0.027.$$

Andererseits ersieht man aus der Tabelle für die Kraft der Kette (S. 249), daß die E. M. K. bei 803° beträgt für:

$$E_1 = 0.964 \quad E_2 = 0.960 \quad E_3 = 0.958 \text{ Volt,}$$

wenn der Quotient

$$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} = 1$$

ist.

Für den Wert 0.027 dieses Koeffizienten folgt damit

$$\begin{matrix} E_1 & E_2 & E_3 \\ 1.130 & 1.126 & 1.124 \text{ Volt,} \end{matrix}$$

wovon die in der eben mitgeteilten Meßreihe beobachteten Werte

1.097 und 1.088 Volt

nicht weit abweichen.

Bei fast derselben Temperatur mit der vertikalen Anordnung angestellte Versuche seien in folgender Tabelle zusammengefaßt:

O ₂ -Gehalt des Gases in %	Einstellungszeit in Minuten	Temp. in ° C	E.M.K. gegen Luft in Volt	ΔE in Volt
20.9	92	786	-0.012	0.037
93.7	76	786	+0.025	
1.2	53	792	-0.077	0.102
93.7	19	790	+0.022	0.099
1.2	58	776	-0.079	0.101
93.7	26	786	+0.022	0.101
20.9	46	789	-0.011	0.033

Im Mittel wurden gefunden für die Konzentrationskette:

$$93.7\% \text{ O}_2 - 1.2\% \text{ O}_2$$

0.101 Volt.

Für die Konzentrationskette:

$$20.9\% \text{ O}_2 - 93.7\% \text{ O}_2$$

0.035 Volt.

Die theoretische Berechnung erfolgt nach der Formel:

$$\Delta E = 0.0522 \log \frac{p_{\text{O}_2}}{p'_{\text{O}_2}}$$

entsprechend einer mittleren Temperatur von 785° und liefert:

0.099 bzw. 0.034 Volt.

Die Übereinstimmung der gefundenen Werte mit den theoretisch berechneten ist eine vortreffliche, wenn man bedenkt, daß bei einem Sauerstoffgehalte von 1.2% die Fehler der Gasanalyse für die Berechnung der Kraft recht stark ins Gewicht fallen. Zur Erläuterung sei angeführt, daß bei einem Werte von 1.1% O₂ die elektromotorische Kraft sich auf 0.101 Volt berechnet.

Eine dritte Gruppe von Messungen diente der Bestimmung der Wasserstoffkonzentrationskette:

Gasart Waschflüssigkeit	Einstellungszeit in Minuten	Temp. in ° C	E.M.K. gegen Luft in Volt	ΔE in Volt
H ₂ rein (H ₂ SO ₄)	57	805	1.146	0.063
H ₂ rein (H ₂ O)	32	805	1.083	
H ₂ verd. (H ₂ O)	61	805	0.872	0.211
H ₂ rein (H ₂ O)	55	805	1.080	0.208
H ₂ verd. (H ₂ O)	45	805	0.868	0.212
H ₂ rein (H ₂ O)	18	805	1.075	0.207
H ₂ verd. (H ₂ O)	25	805	0.877	0.198
Luft	80	805	0.033	0.844

Zwei Analysen des verdünnten Wasserstoffs ergaben:

1.0 % und 1.1 % H_2 .

Damit berechnet sich die Kraft für die Versuchstemperatur von 805° C zu

0.212 bez. 0.208 Volt,

während die Messungen

0.207 Volt

liefern.

Die beiden ersten in der Tabelle angegebenen Messungen bestätigen, daß der Einfluß der Trocknung im Sinne der Theorie liegt. Die beiden letzten ergeben für die Kette:

Luft — H_2
0.844 Volt.

Die Theorie ergibt für 807° die Werte für die Kette (in Volt):

1.1 % H_2 — 20.9 % O_2

E_1	E_2	E_3
0.875	0.871	0.869

wenn

$$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} = \frac{0.0319}{0.0105 \cdot 0.20^{1/2}} = 6.778$$

ist.

Dieser Wert für den Quotienten folgt aus der Temperatur des zum Waschen der Gase benutzten Wassers von 25.5° C, was einem Partialdrucke von 0.0319 Atm. entspricht, dem Sauerstoffpartialdrucke der Luft von 0.20 Atm. und dem des verdünnten Wasserstoffs von 0.0105 Atm.

Den in den mitgeteilten Messungen schon mehrfach zum Ausdruck gelangten Einfluß der Trocknung erläutert folgende, mit der vertikalen Anordnung ausgeführte Beobachtungsreihe noch genauer.

	Gasart Waschflüssigkeit	Einstellungs- zeit in Min.	Temp. in ° C	E.M.K. gegen Luft in Volt	ΔE in Volt
1	H_2 (H_2SO_4 konz.)	—	805	1.207	
2	H_2 (H_2SO_4 verd.)	12	805	1.177	0.030
3	H_2 (aqua)	8	805	1.092	0.085
4	H_2 (H_2SO_4 verd.)	30	805	1.176	0.084
5	H_2 (aqua)	100	805	1.063	0.113
6	H_2 (H_2SO_4 verd.)	—	805	1.195	0.132
7	H_2 (aqua)	53	805	1.058	0.137
8	Luft	167	805	0.000	1.058

Die Temperatur der Waschflüssigkeit betrug 23° C, das spez. Gewicht der verdünnten Schwefelsäure war bei 18° 1.730 entsprechend 80.4 % H_2SO_4 .

Die höchste Kraftänderung beim Übergang von Wasser zu verdünnter H_2SO_4 oder umgekehrt betrug

0.137 Volt.

Bei der Temperatur von 803° entspricht dies:

$$0.137 = 0.106 \cdot \log \frac{21}{x},$$

$x = 1.07$ mm Wasserdampftension.

Die Dampftension über 80.2 % iger Schwefelsäure ist aber jedenfalls kleiner. Also auch beim Porzellan wurde hinsichtlich des Einflusses der Wasserdampftension wie beim Glase eine quantitative Bestätigung der Theorie nicht erreicht und zwar wohl aus den gleichen Gründen, die beim Glase des nähern besprochen wurden.

Der Schlufswert der Mefsreihe erlaubt wieder ein Urteil über die Kraft der Kette selbst.

Der Quotient

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

hat hier, wo Wasserdampf von 23° C, feuchte Luft und reiner feuchter Wasserstoff in Betracht kommen, den Wert

0.0638.

Die Theorie liefert demnach für die Kraft der Kette in Volt:

E_1	E_2	E_3
1.091	1.087	1.085,

während die Beobachtung

1.058 Volt

ergibt.

Es wurde weiterhin mit platinierter Porzellan abwechselnd konz. Sauerstoff und reiner Wasserstoff gegen Luft bei 870° gemessen. Eine Reihe von fünf Beobachtungen ergab im Mittel für die Knallgaskette bei dieser Temperatur

1.092 Volt.

Die größte Abweichung eines Einzelwertes von dem Mittel betrug 8 Millivolt. Leider ging die zugehörige Temperaturbestimmung

des Waschwassers, mit dem die Gase gesättigt wurden, verloren. Da dieselbe aber der Zimmertemperatur entsprach und jedenfalls zwischen 19 und 25° C lag, so ist leicht zu ersehen, daß dieser beobachtete Wert jedenfalls nicht erheblich von dem thermodynamisch berechneten Werte abweicht. Wir haben uns weiter bei 900° C davon überzeugt, daß ebenso wie bei 800° C eine Trocknung die Kraft der Kette steigerte, und schließlich einige Beobachtungen über die Kraft der Wasserstoffkonzentrationskette sowie der Wasserkonzentrationskette an mit Rhodium anstatt mit Platin bedecktem Porzellan angestellt, welche erkennen ließen, daß die Kräfte auch mit diesem Elektrodenmaterial Werte annehmen, die von der Theorie jedenfalls nicht stark abweichen.

Schließlich sei in kurzem über einige Versuche berichtet, die an platinisiertem Porzellan bei etwa 1100° C ausgeführt wurden. Dabei wurde die horizontale Anordnung benutzt. Die äußere Elektrode befand sich dauernd in einem schwachen Luftstrom, während die innere von den wechselnden Versuchsgasen umspült wurde.

Die Versuche möge folgende Tabelle erläutern.

	Gasart	Temp. in ° C	Einstellungszeit in Minuten	E.M.K. gegen Luft in Volt	ΔE in Volt
1	Luft	1100	lange kurzgeschlossen	-0.008	
2	H ₂ rein	1104	24	-1.000	0.992
3	Luft	1108	27	+0.010	0.990
4	H ₂ rein	1101	17	-0.989	0.999
5	H ₂ verd.	1109	19	-0.882	0.107
6	H ₂ rein	1105	23	-1.016	0.134
7	H ₂ verd.	1105	44	-0.890	0.126
8	H ₂ rein	1105	58	-1.012	0.122

Für die Temperatur von 1105° C berechnet sich nach der Tabelle für die Kraft der Knallgaskette, wenn

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}} = 1,$$

$$\begin{array}{ccc} E_1 & E_2 & E_3 \\ 0.873 & 0.873 & 0.864 \text{ Volt.} \end{array}$$

Der Wert

$$\frac{4.56 T}{2 F}$$

ist für die Temperatur von 1105° C

0.135.

Die Temperatur des Wassers betrug 20° C, was einer Wasserdampftension von 17.4 mm Hg entspricht oder in Prozenten ausgedrückt einen Prozentgehalt an Wasserdampf von

2.32 % H_2O .

Demnach berechnen sich bei 751 mm Gesamtdruck der Gase die Partialdrucke für

	H_2O	H_2	Luft
zu	0.023	0.97	0.202 Atm.

Und damit

$$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} = 0.0527.$$

Aus diesem Werte ergibt sich in Volt für:

E_1	E_2	E_3
1.045	1.045	1.036,

während die Beobachtungen 1—4 im Mittel

0.994 Volt

liefern.

Die Gasanalyse des verdünnten Wasserstoffs ergab:

11.4 % H_2 .

Daraus berechnet sich für die Kraft der Konzentrationskette:

100 % H_2 — 11.4 % H_2

0.127 Volt,

während das Mittel der Werte, die sich aus den Messungen 4—8 ergeben

0.122 Volt

und das Mittel aus den drei letzten Werten, die aus 5—8 folgen, in genauer Übereinstimmung mit der Theorie

0.127 Volt

beträgt.

Schließlich wurde auch bei dieser höchsten Versuchstemperatur festgestellt, daß der Ersatz des Waschwassers durch konzentrierte

Schwefelsäure die Kraft regelmässig und zwar um den erheblichen Wert von 0.2 Volt steigerte, von dem sie bei der Rückkehr zu Wasser als Waschflüssigkeit wieder herabsinkt.

Ergebnis.

Es wurden mit Hilfe von Glas als Elektrolyt unter Benutzung von Platin und Gold als Elektrodenmaterial in der Nähe von 460° C und 580° C arbeitende Sauerstoff-, Wasserstoffkonzentrations- und Knallgasketten gebaut, die unabhängig vom Elektrodenmaterial die thermodynamisch erwarteten Werte der elektromotorischen Kräfte gaben. Der Einfluss des Wasserdampfs stimmte qualitativ aber nicht quantitativ mit der theoretischen Erwartung überein. Bei ca. 330° C zeigte sich insbesondere beim Sauerstoff eine störende Einstellungsträgheit. Doch liessen sich auch bei dieser Temperatur noch ziemlich gut der Theorie genügende Werte messen. Mit platinisiertem Porzellan wurden bei 800° C Werte der Sauerstoff- und Wasserstoffkonzentrationskette, bei 1100° solche der Wasserstoffkonzentrationskette erhalten, die der Theorie vortrefflich entsprachen. Die Knallgasketten zeigten bei beiden Temperaturen etwas zu kleine, genauerer Untersuchung bedürftige Werte. Der Wasserdampfeinfluss erwies sich wie beim Glas als Elektrolyt qualitativ in Übereinstimmung mit der Theorie, während in quantitativer Hinsicht weitere Bearbeitung erfordernde Abweichungen eintraten.

Karlsruhe, Chem. Techn. Institut der techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. August 1906.

Über die Knallgaskette.

II. Mitteilung.

Von

F. HABER und GLYN W. A. FOSTER.

§ 1. Einleitendes und Theoretisches.

Die folgenden Versuche wurden vorzugsweise aus zwei Gründen unternommen. Einmal erschien es notwendig, die von HABER und FLEISCHMANN¹ nur vorläufig untersuchten Knallgasketten mit Porzellan als Elektrolyt näher zu studieren. Auf der anderen Seite gab das unbefriedigende Ergebnis, welches die Versuche mit wechselnder Wasserdampftension geliefert hatten, Anlaß zu neuen Überlegungen und Experimenten. Es wird nützlich sein, diese Überlegungen zunächst zu entwickeln.

HABER und FLEISCHMANN haben dreierlei Konzentrationsketten studiert:

- a) solche, bei denen der Partialdruck des Sauerstoffs
- b) solche, bei denen der Partialdruck des Wasserstoffs
- c) solche, bei denen der Partialdruck des Wasserdampfes und der des Wasserstoffs auf beiden Seiten des Elektrolyten verschieden war.

In den Fällen a) und b) stimmten Theorie und Beobachtung überein; im Falle c) waren die beobachteten Werte zu klein.

Die Berechnung erfolgte nach den wohl ohne weiteres verständlichen Formeln:

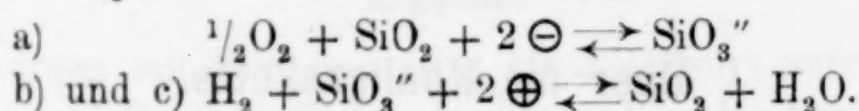
$$E_a \cdot 2 \cdot F = R T \ln \frac{p_{O_2}^{1/2}}{p'_{O_2}^{1/2}} \quad (1)$$

$$E_b \cdot 2 \cdot F = R T \ln \frac{p_{H_2}}{p'_{H_2}} \quad (2)$$

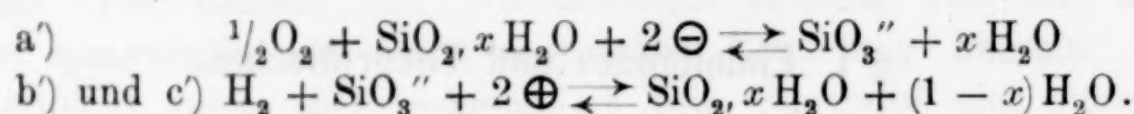
$$E_c \cdot 2 \cdot F = R T \ln \frac{p_{H_2}}{p'_{H_2}} \cdot \frac{p'_{H_2O}}{p_{H_2O}} \quad (3)$$

¹ Z. anorg. Chem. 51 (1906), 245.

Formel (2) ist wie man sieht nur ein Spezialfall von (3). Diese Formeln ergeben sich theoretisch, sobald man voraussetzt, daß die am Elektrodenvorgang beteiligten Bestandteile des Porzellans wasserfrei sind. Betrachtet man als solche Bestandteile z. B. Kieselsäure und ihr Ion SiO_3'' , so lauten die Gleichungen¹:



Findet hingegen eine Änderung im Gehalt an gebundenem Wasser bei den Elektrodenvorgängen statt, so ergeben sich andere Formeln. Am einfachsten dürfte dies durch folgende Schreibweise verdeutlicht werden:



In diesem Falle ergibt sich:

$$\begin{aligned} E'_a \cdot 2F &= RT \ln \frac{p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p'_{\text{O}_2}{}^{1/2}} \cdot \frac{p'_{\text{H}_2\text{O}}{}^x}{p_{\text{H}_2\text{O}}{}^x} \\ \text{und} \\ E'_c \cdot 2F &= RT \ln \frac{p_{\text{H}_2}}{p'_{\text{H}_2}} \cdot \frac{p'_{\text{H}_2\text{O}}{}^{(1-x)}}{p_{\text{H}_2\text{O}}{}^{(1-x)}}. \end{aligned}$$

Der Sachverhalt wird vielleicht noch etwas deutlicher, wenn wir die Formeln schreiben:

$$E'_a \cdot 2F = RT \ln \frac{p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p'_{\text{O}_2}{}^{1/2}} - RT \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}{}^x}{p'_{\text{H}_2\text{O}}{}^x} \quad (4)$$

$$E'_c \cdot 2F = RT \ln \frac{p_{\text{H}_2} \cdot p'_{\text{H}_2\text{O}}}{p'_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}} + RT \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}{}^x}{p'_{\text{H}_2\text{O}}{}^x} \quad (5)$$

Ist die Wasserdampftension der Gase auf beiden Seiten des Elektrolyten gleich, so erhalten wir aus (4) und (5) die früheren Formeln (1) und (2) bzw. (3). Nun haben HABER und FLEISCHMANN bei allen Messungen der Konzentrationsketten a) und b) die verdünnten und konzentrierten Gase durch Wasser von gleicher Temperatur gewaschen. Die Wasserdampftensionen waren also auf beiden Seiten gleich und die Formeln (1) und (2) demnach anwendbar. Bei den Messungen der Konzentrationskette c) hingegen waren die Wasserdampftensionen nicht gleich und Formel (3) konnte, sofern Wasser am Elektrodenvorgang teilnahm, nur richtig sein, wenn x in Formel (5) den zufälligen Wert Null hatte.

¹ Die Konzentrationen der Kieselsäure und ihres Anions treten in den Gleichungen für die Kräfte der Konzentrationsketten nicht auf, da sie an beiden Elektroden gleich sind.

Ob nun die in den Versuchen von HABER und FLEISCHMANN auftretende Abweichung zwischen Theorie und Beobachtung bei den Konzentrationsketten c) aus dieser Quelle stammte oder nicht, liefs sich prüfen, indem Ketten nach a) — d. h. Sauerstoffkonzentrationsketten — gemessen wurden, bei denen aber der Wasserdampfgehalt auf beiden Seiten der Kette verschieden war. War der von HABER und FLEISCHMANN gefundene Tatbestand, dafs die Ketten nach c) zu kleine Kräfte besafsen, durch den Umstand bedingt, dafs ihrer Berechnung die Formel (3) statt der Formel (5) zugrunde gelegt wurde, so mufste bei diesen Sauerstoffkonzentrationsketten eine Kraft gefunden werden, welche die nach Formel (1) berechnete übertraf und sich der Formel (4) unterordnete.

Das Ergebnis der Versuche bestätigte diese Überlegungen insofern sich ergab, dafs die Kraft einer Sauerstoffkonzentrationskette mit Porzellan oder Glas als Elektrolyt in der Tat dann gröfser wird als nach der Formel (1) zu gewärtigen ist, wenn dem verdünnteren Sauerstoff ein Gehalt an Wasserdampf einverleibt wird, der höher ist als derjenige, der den konzentrierteren Sauerstoff begleitet.

Daraus folgt, dafs diese festen Elektrolyte in der Tat Wasser bis zu einem gewissen Betrage auch bei heller Glut (Temperaturen bis 1000°C) aufnehmen und festhalten, wenn Wasserdampfhaltige Gase mit ihnen in Kontakt stehen. Dieser Sachverhalt erscheint sehr einfach verständlich, wenn wir dafür die chemische Beschreibung wählen, dafs diese Elektrolyte durch Wasserdampf oberflächlich ein wenig aufgeschlossen werden. Indessen ist zu bemerken, dafs man einen solchen Aufschlufs nicht direkt sieht und es ist vom theoretischen Standpunkte auch möglich, lediglich an eine Adsorption von Wasser zu denken.

Die Kräfte der Knallgaskette, welche HABER und FLEISCHMANN beobachtet haben, werden durch diese Überlegungen nicht betroffen, da Sauerstoff und Wasserstoff dabei mit gleichem Wasserdampfgehalt benutzt wurden. Beide Gase wurden nämlich mit Wasser von gleicher Temperatur gewaschen.

§ 2. Anordnung der Messungen an Porzellan.

Die Anordnung der Porzellanzellen war fast genau dieselbe, die HABER und FLEISCHMANN beschrieben haben. Nur wurde das äufsere von den zwei übereinander gestülpten Rohren weggelassen.¹ Ferner

¹ Es seien hier die genauen Abmessungen der Rohre angegeben, die HABER und FLEISCHMANN versehentlich nicht angeführt haben. Das plattinierte

wurde für diejenigen Versuche, bei denen Wasserdampftensionen von mehr als 20 mm-Hg benutzt wurden, die Anordnung umgekehrt, so daß die Mündung des Ofens und der Rohre nach aufwärts gerichtet war. Zugleich wurde bei diesen Versuchen der gesamte Gasweg von den Waschflaschen zum Ofen durch ein Luftbad auf 80° gehalten. Der Paraffinverschluss an der Einführungsstelle der inneren Elektrode in den Apparat würde in diesem Luftbade nicht stand gehalten haben. Er wurde durch einen Quecksilberverschluss in Gestalt eines mit Quecksilber gefüllten U-förmigen Röhrchens ersetzt. Der Draht lief durch das Quecksilber hindurch. Diese Anordnung würde bei den Versuchen mit vergoldetem Porzellan nicht möglich gewesen sein, da sich in diesem Falle der Golddraht im Quecksilber gelöst hätte. Doch liefs sich hier einfach abhelfen, indem nicht der innere Elektrodendraht, sondern der Platindraht des Thermopaars in die gaszuführende Porzellankapillare und durch den an sie anschließenden Quecksilberverschluss geführt wurde, während der zur Innenbelegung der Porzellanzelle führende Golddraht durch die Kapillare lief, die sonst diesen Thermodraht führte.

Die Versuche wurden sämtlich bei 860°C oder bei 1000°C durchgeführt. Um zu ermitteln, ob die Temperatur an der Wandung der Porzellankuppe durch das Thermoelement, dessen Lötstelle sich einige Millimeter entfernt im Gasraume befand, richtig angegeben wurde, mußten einige besondere Versuche ausgeführt werden. Zwei Thermopaare wurden benutzt, indem das eine in der gewöhnlichen Weise eingesetzt, das andere entweder an die Innenwand oder an die Außenwand der Kuppe des Porzellanrohres direkt angelegt wurde. Dabei wurde ein Porzellanrohr verwendet, dessen Kuppe weder platinisiert noch vergoldet war, um eine Legierung und Beschädigung der Lötstelle zu vermeiden. Die Thermoelemente waren untereinander verglichen. Zeigte das Thermoelement in dem Gasraume 860°C, so zeigte das andere Thermoelement 5° mehr, wenn es an der Innenwand, und 8° mehr, wenn es an der Außenwand der Porzellankuppe anlag.

Bei allen Messungen stand die Außenseite dauernd in Kontakt mit Luft und diente als Normalelektrode, während die Kräfte beobachtet wurden, welche die Innenseite unter dem Einfluß wechselnder

bzw. vergoldete Elektrolytrohr aus Porzellan war 27 cm lang, hatte 1 cm lichte Weite und 1½ mm Wandstärke. Die halbkuglige Kuppe und 1 cm der Wand waren platinisiert bzw. vergoldet. Das äußere Rohr hatte 2 cm lichte Weite, 2½ mm Wandstärke und 24 cm Länge.

Gasbeschickungen aufwies. Die Differenzen dieser Kräfte, die gegen dieselbe Luftnormalelektrode gefunden wurden, stellen die Kräfte der Kombinationen dar, für welche die Werte gesucht werden. Für sie ist offenbar nur die Temperatur an der Innenseite der Rohrkuppe maßgeblich, die wie aus vorstehenden Angaben hervorgeht, nur um wenige Grade höher ist als die im Gasraum gemessene. Wir haben eine Korrektur unterlassen und geben einfach die im Gasraum beobachteten Temperaturen, auf die wir auch die berechneten Kräfte beziehen, da der dadurch bedingte Fehler unwesentlich ist.

Das Porzellan wurde platinisiert und vergoldet durch Aufbrennen von Lustres mit Hilfe von käuflicher ölgiger Platinierungs- und Vergoldungsflüssigkeit. Die organischen Bestandteile wurden durch Erhitzen des Lustres im Sauerstoffgas entfernt.

§ 3. Wasserstoffkonzentrationsketten bei 860° C.

Es seien zunächst Zahlen angeführt, die für

Wasserstoffkonzentrationsketten

bei 860° C erhalten wurden.

a) Werte an platinisiertem Porzellan bei 860° gegen Luft. Reiner Wasserstoff (100%) und ein Gemisch aus 9.06% H₂ und 90.94% N₂ wurden benutzt. Beide wurden durch Wasser von Zimmertemperatur gewaschen. Die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs beeinflusst die Werte nicht.

Tabelle 1.

Nr.	Wasserstoff	Einstellungszeit in Minuten	E.M.K. gegen Luft in Volt	E.M.K. der Konz.- Kette in Volt
1	konz.	sehr lang	1.018	
2	verd.	21	0.907	0.111
3	konz.	12	1.026	0.119
4	verd.	33	0.912	0.114
5	konz.	27	1.019	0.107
6	verd.	9	0.915	0.104
7	konz.	18	1.028	0.113
8	verd.	21	0.916	0.112
9	konz.	15	1.028	0.112
10	verd.	9	0.921	0.107
11	konz.	12	1.028	0.107
				Mittel 0.111

Die theoretische Berechnung ergibt:

$$E = 0.111 \log^{10} \frac{100}{9.06} = 0.116 \text{ Volt.}$$

Die Abweichung zwischen Theorie und Beobachtung beträgt also 4.3 ‰. Sie wird wesentlich durch die Beobachtungen 5 und 10 bedingt. Die Beobachtung 5 mit konzentriertem Wasserstoff lieferte einen Wert von 1.019 Volt gegen Luft, der, wie man sieht, gegenüber dem vorangehenden und allen folgenden auffallend niedrig ist. Der Wert wurde gleich allen anderen als definitiv angesehen, weil er drei Minuten konstant blieb. Umgekehrt ist der Wert 10 für verdünntes Gas überraschend hoch. Nimmt man an, daß in diesen beiden Fällen die Einstellung noch nicht ganz beendet war, so ergeben die übrigen Messungen ein Mittel von 0.1135 Volt, welches von dem theoretischen Werte von 0.116 Volt noch nicht halb so stark abweicht, als das aus allen Messungen gebildete Mittel 0.111 Volt. Der Gehalt des verdünnten Wasserstoffs von 9.06 ‰ ist das Mittel aus mehreren über Wasser ausgeführten Analysen und auf nicht mehr als eine Einheit der ersten Dezimale sicher.

b) Werte an vergoldetem Porzellan bei 860° gegen Luft. Reiner Wasserstoff (100 ‰) und ein Gemisch 8.5 ‰ H₂ und 91.5 ‰ N₂ wurden benutzt. Beide wurden durch Wasser von Zimmertemperatur gewaschen. Die Strömungsgeschwindigkeit der Gase beeinflusst die Werte sehr wenig. Es wurde bei geringer Strömungsgeschwindigkeit gemessen:

Tabelle 2.

Nr.	Wasserstoff	Einstellungszeit in Minuten	E.M.K. gegen Luft in Volt	E.M.K. der Konz.- Kette in Volt
1	konz.	24	1.090	
2	verd.	24	0.973	0.117
3	konz.	18	1.092	0.119
4	verd.	19	0.972	0.120
5	konz.	11	1.092	0.120
6	verd.	18	0.964	0.128
7	konz.	21	1.091	0.127
8	verd.	15	0.965	0.126
9	konz.	15	1.087	0.122
10	verd.	21	0.956	0.131
11	konz.	21	1.080	0.124
				Mittel 0.123

Die theoretische Berechnung ergibt:

$$E = 0.111 \log^{10} \frac{100}{8.5} = 0.119 \text{ Volt.}$$

Man sieht, daß die Reihe genaue Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung ergeben hätte, wenn sie nach der fünften Beobachtung abgebrochen worden wäre. Von der sechsten Beobachtung an nehmen die Zahlen einen Gang an, der die 3% betragende Abweichung zwischen Theorie und Beobachtung verursacht.

§ 4. Sauerstoffkonzentrationsketten an Porzellan bei 860°.

Wir führen weiter die Zahlen an, die für

Sauerstoffkonzentrationsketten

bei 860°C erhalten wurden.

a) Werte an platinierter Porzellan bei 860°C gegen Luft. Als konzentrierter Sauerstoff diente ein technischer Sauerstoff, der ein Gemisch aus 93% O₂ und 7% N₂ darstellte, als verdünnter Sauerstoff ein technischer Stickstoff, der 1.3% O₂ und 98.7% N₂ enthielt. Beide wurden durch Wasser von Zimmertemperatur (20°C) gewaschen. Die Strömungsgeschwindigkeit ist von merklichem Einfluß auf die beobachteten Kräfte. Ruhender und sehr rasch bewegter Sauerstoff unterscheiden sich um mehrere (bis zu vier) Millivolt. Es wurden alle Werte bei ein und derselben geringen Strömungsgeschwindigkeit ermittelt.

Tabelle 3.

Nr.	Wasserstoff	Einstellungszeit in Minuten	E.M.K. gegen Luft in Volt	E.M.K. der Konz.- Kette in Volt
1	konz.	—	+0.019	
2	verd.	33	−0.092	0.111
3	konz.	48	+0.011	0.103
4	verd.	120	−0.086	0.097
5	konz.	33	−0.001	0.085
6	verd.	18	−0.093	0.092
7	konz.	63	+0.008	0.101
8	verd.	42	−0.098	0.106
9	konz.	78	+0.012	0.110
				Mittel 0.101

Die theoretische Berechnung ergibt:

$$E = 0.0555 \log^{10} \frac{93}{1.3} = 0.103 \text{ Volt.}$$

Die Übereinstimmung von Theorie und Rechnung ist eine befriedigende. Doch weichen die Einzelbeobachtungen bis zu 16 Millivolt vom Mittel ab, während bei Wasserstoffmessungen gleich große Unsicherheit der Einzelmessungen nicht wahrgenommen wird. An vergoldetem Porzellan stellen sich die Sauerstoffbeladungen erheblich sicherer ein.

b) Werte an vergoldetem Porzellan bei 860° gegen Luft. Als konzentrierter Sauerstoff diente ein technischer Sauerstoff (aus einer Bombe) welcher 91.8% O₂ neben 8.2% N₂ enthielt. Als verdünnter Sauerstoff diente technischer Stickstoff der 1.8% O₂ neben 98.2% N₂ enthielt. Beide Gase wurden durch Wasser von Zimmertemperatur gewaschen. Die Strömungsgeschwindigkeit beeinflusst die Werte nicht.

Tabelle 4.

Nr.	Sauerstoff	Einstellungszeit in Minuten	E.M.K. gegen Luft in Volt	E.M.K. der Konz.- Kette in Volt
1	konz.	—	+0.023	
2	verd.	20	-0.068	0.091
3	konz.	32	+0.026	0.094
4	verd.	32	-0.065	0.091
5	konz.	10	+0.027	0.092
6	verd.	18	-0.062	0.089
7	konz.	15	+0.027	0.089
8	verd.	15	-0.060	0.087
9	konz.	9	+0.029	0.089
10	verd.	18	-0.059	0.088
11	konz.	12	+0.031	0.090
				Mittel 0.090

Die theoretische Berechnung ergibt:

$$E = 0.055 \log^{10} \frac{91.8}{1.8} = 0.094 \text{ Volt.}$$

Man erkennt, daß, wie bereits zuvor erwähnt, die Sauerstoffwerte sich am vergoldeten Porzellan sicherer wie am platinieren Porzellan einstellen. Denn die Einzelbeobachtungen weichen vom Mittel nur wenig ab. Wenn dieses Mittel um etwas über 4% hinter der Theorie zurückbleibt, so ist erstens zu beachten, daß ein kleiner Fehler der Gasanalyse bei dem verdünnten Sauerstoff schon viel ausmacht. Würde derselbe nicht 1.8% sondern 2.1% Sauerstoff enthalten haben, so würden Theorie und Experiment genau stimmen.

Indessen ist eine so groÙe Ungenauigkeit der Gasanalyse auszuschließen. Möglich aber erscheint, daß bei den Messungen 8 und 10 der Endzustand noch nicht ganz erreicht war, obwohl die Werte erst als endgültig genommen wurden, wenn sie mindestens drei Minuten konstant blieben.

Eine Zusammenstellung der Zahlen lehrt indessen auf alle Fälle, daß die beobachteten Werte den theoretischen sehr nahe kommen, und daß sie unabhängig sind vom Elektrodenmaterial. Um dies leicht zu übersehen, sind die Daten in Tabelle 5 vereinigt. Im allgemeinen ist zu sagen, daß für Wasserstoff Platin, für Sauerstoff Gold das günstigere Elektrodenmaterial ist.

Tabelle 5.
Konzentrationsketten bei 860° C.

Elektrodenmaterial	Kette	E.M.K. in Volt	
		gefunden	berechnet
Pt	H ₂ konz. \longleftrightarrow H ₂ verd.	0.111	0.116
Au	„ „	0.123	0.119
Pt	O ₂ konz. \longleftrightarrow O ₂ verd.	0.101	0.103
Au	„ „	0.090	0.094

Die nächsten Versuche dienten der Bestimmung der Kraft der Knallgaskette bei derselben Temperatur von 860° C. Sie wurden in der Weise ausgeführt, daß der Innenseite der Porzellankuppe abwechselnd Sauerstoff und Wasserstoff zugeführt wurden, die beide durch Wasser von derselben Temperatur gewaschen waren. Diese Temperatur war bei der Benutzung von Platin als Elektrodenmaterial 27° C, bei der Benutzung von Gold 24½° C. Beide Gase wurden mit derselben sehr geringen Geschwindigkeit während der Messungen durch den Apparat geleitet. Im allgemeinen ist zu bemerken, daß die Veränderlichkeit der Werte mit der Strömungsgeschwindigkeit, da wo sie überhaupt auftritt (O₂ an Pt-Elektroden), mit der längeren Benutzung des Rohres (— Einbrennen der Pt-Schicht —) abnimmt.

§ 5. Die Knallgaskette bei 860°.

Die Theorie liefert für die Knallgaskette bei 860° nach den von HABER und FLEISCHMANN mitgeteilten Daten, je nach den Werten, die man für die Berechnung benutzt, für

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}} = 1 \text{ den Wert } E_{860} = 0.941 \text{ bis } 0.947 \text{ Volt.}$$

Bei der Benutzung von platinierter Porzellan war der Barometerstand 756 mm. Die Wasserdampftension betrug entsprechend der Temperatur von 27° C 26.47 mm Hg. Der Wasserstoff war rein. Der Sauerstoff enthielt neben 91.8 % O₂, 8.2 % N₂. Daraus berechnet sich:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{26.47}{760} = 0.0348 \text{ Atm.}$$

$$p_{\text{H}_2} = \frac{756 - 26.47}{760} = 0.96 \text{ Atm.}$$

$$p_{\text{O}_2} = 0.918 \frac{756 - 26.47}{760} = 0.881 \text{ Atm.}$$

und

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}} = 0.0387.$$

Damit aber folgt weiter:

$$E_{860} = 0.941 \text{ bis } 0.947 - 0.111 \log^{10} 0.0387 \\ = 1.098 \text{ bis } 1.104 \text{ Volt.}$$

Folgende Beobachtungen wurden an platinierter Porzellan gesammelt:

Tabelle 6.

Nr.	Gasart	Einstellungszeit in Minuten	E.M.K. gegen Luft in Volt	E.M.K. der Kette in Volt
1	H ₂	27	-1.048	
2	O ₂	78	+0.040	1.088
3	H ₂	96	-1.047	1.087
4	O ₂	125	+0.049	1.096
5	H ₂	86	-1.052	1.101
6	O ₂	60	+0.034	1.086
				Mittel 1.092
Unterbrechung von 12 Stunden				
7	H ₂	58	-1.042	
8	O ₂	67	+0.037	1.079
9	H ₂	172	-1.050	1.087
10	O ₂	143	+0.030	1.080
11	H ₂	65	-1.051	1.081
				Mittel 1.082

Das Mittel der ersten Beobachtungsreihe bleibt um

6 bis 12 Millivolt

das der zweiten um

16 bis 22 Millivolt

das gemeinsame Mittel beider um

11 bis 17 Millivolt

hinter der Theorie zurück.

HABER und FLEISCHMANN haben bei ihren vorläufigen Messungen am platinieren Porzellan bei 803° Werte erhalten, die im Mittel

35 Millivolt

hinter der Theorie zurückblieben. Die vorliegenden Versuche zeigen also einen erheblich besseren Anschluß an die Theorie.

Am vergoldeten Porzellan wurden folgende Werte ermittelt:

Tabelle 7.

Nr.	Gasart	Einstellungszeit in Minuten	E.M.K. gegen Luft in Volt	E.M.K. der Kette in Volt
1	O ₂	28	(+0.087)	
2	H ₂	75	-1.051	(1.138)
3	O ₂	54	+0.051	1.102
4	H ₂	119	-1.050	1.101
5	O ₂	52	+0.046	1.096
6	H ₂	32	-1.043	1.089
7	O ₂	30	+0.054	1.097
				Mittel 1.097

Unterbrechung von 20 Stunden.

8	O ₂	—	+0.010	
9	H ₂	76	-1.063	1.073
10	O ₂	171	+0.010	1.073
11	H ₂	115	-1.070	1.080
				Mittel 1.075

Der theoretische Wert berechnet sich hier der etwas niedrigeren Temperatur des Waschwassers wegen ($24\frac{1}{2}^{\circ}$) etwas höher. Es genügt, wenn wir den Wert

$$0.111 \log^{10} \frac{\text{Dampftension des Wassers bei } 27^{\circ} \text{C}}{\text{Dampftension des Wassers bei } 24.5^{\circ} \text{C}}$$

der früher berechneten Zahl hinzufügen. Dies liefert:

$$0.111 \log^{10} \frac{26.47}{22.86} = 0.007 \text{ Volt.}$$

Demgemäß berechnet sich für die Kraft

1.105 bis 1.111 Volt.

Das Mittel der ersten Reihe der Werte bleibt hinter dieser Rechnung um

8 bis 14 Millivolt

zurück. Das Mittel der zweiten Reihe kommt nicht mit gleichem Gewicht in Betracht, da die Messungen zu wenig zahlreich sind.

Untereinander stimmen die am Golde und am Platin beobachteten Werte — in Berücksichtigung des ungleichen Wasserdampfgehaltes — vollkommen überein. Die Kettenkraft ist also vom Elektrodenmaterial durchaus unabhängig.

Bemerkenswert ist, daß bei beiden Elektrodenmaterialien das frisch hergerichtete Rohr (erste Mefsreihen) besseren Anschluß an die Theorie lieferte, als dasselbe Rohr nach längerer Benutzung (zweite Mefsreihen). Das Edelmetall brennt sich, wie schon von HABER und FLEISCHMANN betont wurde, in die Glasur ein und die Einstellungen werden mit dem Fortgang dieser Erscheinung träger. Dies tritt übereinstimmend mit den Angaben von HABER und FLEISCHMANN beim Übergang von einer Gasart zur anderen stärker in die Erscheinung, als bei dem Übergang von einer Konzentration derselben Gasart zu einer anderen Konzentration.

Die Abweichung von der Theorie ist in den ersten Mefsreihen bei platinierterm wie bei vergoldetem Platin so klein, daß das experimentelle Ergebnis sicherlich als Bestätigung der Theorie bezeichnet werden darf.

§ 6. Versuche bei höherer Temperatur.

Wir teilen nun zunächst die analogen Versuche bei 1000°C mit. Bei dieser Temperatur konnte Gold wegen seines niedrigen Schmelzpunktes nicht mehr verwendet werden, von Rhodium und Iridium mußte abgesehen werden, weil dünne Drähte aus diesen

Metallen zur Herstellung der Zuleitungen zu den Belegungen nicht erhältlich waren. Die Verwendbarkeit von Palladium erfordert noch ein weiteres Studium. So sind die Beobachtungen vorerst nur mit Platin als Elektrodensubstanz ausgeführt worden.

§ 7. Wasserstoffkonzentrationsketten bei 1000° C.

Folgende Werte (Tabelle 8) wurden bei 1000° gegen Luft gemessen. Die benutzten Gase waren dieselben, die zu dem in Tabelle 1 geschilderten analogen Versuch bei 860° gedient hatten. Verdünnter und konzentrierter Wasserstoff wurden mit übereinstimmender geringer Geschwindigkeit dem Apparate zugeführt und vor dem Eintritt durch Wasser von derselben (Zimmer-) Temperatur geleitet.

Tabelle 8.

Nr.	Wasserstoff	Einstellungszeit in Minuten	E.M.K. gegen Luft in Volt	E.M.K. der Konz.- Kette in Volt
1	konz.	15	0.987	
2	verd.	12	0.855	0.132
3	konz.	21	0.993	0.138
4	verd.	18	0.856	0.137
				(0.146)
5	konz.	84	1.002	
6	verd.	21	0.872	0.130
7	konz.	18	1.003	0.131
8	verd.	18	0.873	0.130
9	konz.	12	1.004	0.131
				Mittel 0.134

Die theoretische Berechnung ergibt:

$$E = 0.125 \log^{10} \frac{100}{9.06} = 0.1304 \text{ Volt.}$$

Die Abweichung beträgt nicht ganz 3% und ist wesentlich durch die einzige Beobachtung (3) verschuldet, welche um 7 Millivolt höher ausgefallen ist, als die Theorie vorhersieht. Die Differenz zwischen den Beobachtungen 4 und 5 ist außer Betracht gelassen. Nach der vierten Messung blieb der Apparat eine Stunde im Strome konzentrierten Wasserstoffs stehen. Alle folgenden Werte liegen dann höher und stimmen genau mit der Theorie. Die Vermutung liegt nahe, daß die Ladungen erst dann vollständig waren, während die Zahlen vorher unter der Wirkung eines langsam verschwindenden, kleinen Sättigungsdefektes litten.

§ 8. Sauerstoffkonzentrationsketten bei 1000° C.

Für die Sauerstoffkonzentrationsketten wurden bei derselben Temperatur folgende Zahlen bei gleicher Arbeitsweise gefunden. (Temperatur des Wassers in den Waschflaschen 26° C). Der benutzte konzentrierte Sauerstoff (Bombensauerstoff) enthielt 93.2 % O₂ und 6.8 % N₂, der benutzte verdünnte Sauerstoff (Bombenstickstoff) 2.4 % O₂ neben 97.6 % N₂.

Tabelle 9.

Nr.	Sauerstoff	Einstellungszeit in Minuten	E.M.K. gegen Luft in Volt	E.M.K. der Kette in Volt
1	konz.	20	+0.049	0.097
2	verd.	13	-0.048	0.101
3	konz.	10	+0.053	0.099
4	verd.	14	-0.046	0.102
5	konz.	9	+0.056	0.101
6	verd.	21	-0.045	Mittel 0.100

Die theoretische Berechnung liefert:

$$E = 0.0625 \log^{10} \frac{93.2}{2.4} = 0.0994 \text{ Volt.}$$

Die Übereinstimmung von Theorie und Rechnung ist vollkommen.

Die Kraft der Knallgaskette am platinieren Porzellan bei 1000° wurde mit 91.8 % igem Sauerstoff und reinem Wasserstoff bestimmt. Beide Gase wurden durch Wasser von 25° C gewaschen. Die Theorie läßt für die Knallgaskette nach den Ausführungen von HABER und FLEISCHMANN bei 1000° C und einem Verhältnis:

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}} = 1$$

Werte voraussehen, die zwischen

0.897 und 0.906 Volt

liegen. In unserem Falle ist

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{23.55}{760} = 0.031 \text{ Atm.}$$

$$p_{\text{H}_2} = \frac{751 - 23.55}{760} = 0.957 \text{ Atm.}$$

$$p_{\text{O}_2} = 0.918 \frac{751 - 23.55}{760} = 0.879 \text{ Atm.}$$

und

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}} = 0.03455.$$

Damit ergibt sich

$$E_{1000} = \frac{0.897}{0.906} \text{ bis } -0.125 \log^{10} 0.03455$$

$$= 1.080 \text{ bis } 1.089 \text{ Volt.}$$

Folgende Werte wurden gefunden:

Tabelle 10.

Nr.	Gasart	Einstellungszeit in Minuten	E.M.K. gegen Luft in Volt	E.M.K. der Kette in Volt
1	O ₂	22	+0.080	
2	H ₂	70	-0.974	1.054
3	O ₂	67	+0.086	1.060
4	H ₂	98	-0.961	1.047
5	O ₂	75	+0.092	1.053
6	H ₂	61	-0.956	1.048
7	O ₂	84	+0.092	1.048
				Mittel 1.052

Die Beobachtung bleibt hinter der Theorie im Mittel um 28 bis 37 Millivolt zurück. Die Werte sind mit einem frisch platierten Porzellanrohr erhalten. Ein Versuch mit einem länger gebrauchten Rohre lieferte auch hier wie bei 860° etwas kleinere Zahlen, auf deren Mitteilung verzichtet werden kann. Wir glauben, daß wenn der Einfluß des Einbrennens und die damit verbundene früher erörterte Einstellungsträgheit nicht bestände, die Zahlen noch etwas höher ausfallen und damit der Theorie noch etwas genauer entsprechen würden.

Im allgemeinen dürfen die mitgeteilten Ergebnisse gewiß als eine gute Bestätigung der Theorie bezeichnet werden.

§ 9. Einfluss der Wasserdampfkonzentration bei Porzellan als Elektrolyt.

Wir kommen nun zu den zahlreichen Versuchen, die wir dem Einfluss des Wasserdampfs gewidmet haben.

Es wurden zunächst an platinisiertem Porzellan Versuche in der Art gemacht, daß reiner Wasserstoff abwechselnd durch Wasser von verschiedener Temperatur in den Apparat geleitet wurde. Von kaltem zu wärmerem Waschwasser, also von niedrigem zu hohem Partialdrucke des Wasserdampfs wurde direkt übergegangen. Beim umgekehrten Übergang aber wurde stets zwischenhinein der Wasserstoff durch konzentrierte Schwefelsäure gewaschen, um etwa an den Wandungen der Zuleitungsrohre kondensierte bzw. adsorbierte Feuchtigkeit hinwegzuspülen. Die Kraft der Innenelektrode gegen die äußere von Luft umspülte Belegung war um so größer, je trockener Wasserstoff verwendet wurde. Das Ausspülen mit schwefelsäuretrocknem Wasserstoff wurde so lange fortgesetzt, bis die Kraft erheblich größer war als bei dem kleinsten im Anschluß daran benutzten Wasserdampfgehalte des Wasserstoffs. Die Strömungsgeschwindigkeit, die übrigens auf die Kraft nicht von Einwirkung ist, war immer dieselbe. Der Gesamtdruck der Gase wurde durch die Aufnahme des Wasserdampfs nicht vergrößert, da der Apparat stets gegen die Atmosphäre offen war. Brauchbare Werte wurden erst erhalten, als der Ofen und die Rohre mit der Mündung nach oben aufgestellt und die gesamten Zuleitungen, was bei der umgekehrten Ofenaufstellung nicht gut anging, durch ein Luftbad heiß gehalten wurden.

Folgende Beobachtungen bei 860° C seien angeführt.

(S. Tabelle 11, S. 305.)

Die in dieser Tabelle angegebenen Werte waren mindestens 3 Minuten konstant.

Zur theoretischen Berechnung nehmen wir zunächst die Formel 3 und finden folgendes:

Der Gesamtdruck war ca. 751 mm

folglich bei der Dampftension von 4.56 mm $H_2 = 746.44$ mm
und „ „ „ „ 163.3 „ $H_2 = 587.7$ „.

Damit folgt entsprechend der Temperatur von 860° C

$$E = 0.111 \log^{10} \frac{746.44}{587.7} \cdot \frac{163.3}{4.56} = 0.184 \text{ Volt.}$$

Tabelle 11.

Nr.	Waschflüssig- keit	Wasser- dampftension in mm	Einstellungs- zeit in Min.	E.M.K. gegen Luft in Volt	ΔE in Volt
1	H ₂ SO ₄ konz.	—	160	1.089	—
2	H ₂ O 0° C	4.56	27	1.063	—
3	H ₂ O 62° C	163.3	24	0.970	0.093
4	H ₂ SO ₄ konz.	—	42	1.076	—
5	H ₂ O 0° C	4.56	21	1.060	—
6	H ₂ O 62° C	163.3	12	0.974	0.086
7	H ₂ SO ₄ konz.	—	60	1.083	—
8	H ₂ O 0° C	4.56	28	1.066	—
9	H ₂ O 62° C	163.3	10	0.976	0.090
10	H ₂ SO ₄ konz.	—	75	1.078	—
11	H ₂ O 0° C	4.56	9	1.065	—
12	H ₂ O 62° C	163.3	21	0.974	0.091
13	H ₂ SO ₄ konz.	—	30	1.079	—
14	H ₂ O 0° C	4.56	24	1.061	—
15	H ₂ O 62° C	163.3	15	0.975	0.086
					Mittel 0.089

Wir benutzten nun die Formel (5)

$$E'_e 2F = RT \ln \frac{p_{H_2}}{p'_{H_2}} \cdot \frac{p'_{H_2O}}{p_{H_2O}} + RT \ln \frac{p_{H_2O}^x}{p'_{H_2O}^x}.$$

Setzen wir die numerischen Werte für R und T und benutzen wir dekadische Logarithmen, so folgt aus unseren Beobachtungen

$$0.089 = 0.184 + 0.111 \log^{10} \frac{4.56^x}{163.3^x}.$$

Das Glied

$$0.111 \log^{10} \frac{4.56^x}{163.3^x}$$

sollte also den Wert -0.095 Volt haben, entsprechend einem Werte $x = 0.55$.

Um dies näher festzustellen, wurde nun in derselben Weise bei 860° mit einem frisch platinieren Rohr unter Verwendung von Sauerstoff statt von Wasserstoff gearbeitet. Der Sauerstoff enthielt 91.8 % O₂ neben 8.2 % N₂.

Es war also bei dem Gesamtdruck von rund 751 mm
 bei der Dampftension von 4.56 mm $O_2 = 685.2$ mm
 „ „ „ „ 163.3 „ $O_2 = 539.5$ „

Daraus folgt nach Formel (1)

$$E = 0.055 \log^{10} \frac{685.2}{539.5} = 0.006 \text{ Volt.}$$

Nach Formel (5) aber sollte der Wert

$$E = 0.006 - 0.111 \log^{10} \frac{4.56^x}{163.3^x}$$

sein, also unserer vorstehenden Rechnung gemäß

$$E = 0.006 + 0.095 = 0.101 \text{ Volt.}$$

Gefunden wurden Werte (Tabelle 12), welche zwischen 0.006 und 0.101 Volt liegen. Eine vollständige Übereinstimmung wird also durch die Berücksichtigung des in der Einleitung erläuterten neuen theoretischen Gesichtspunktes nicht erreicht. Immerhin nähern sich durch dessen Beachtung Theorie und Beobachtung mehr als bei Zugrundelegung der früheren unvollkommenen Annahme.

Um den Polwechsel bei der Messung zu vermeiden, wurde der Versuchszelle ein Westonelement vorgeschaltet und dessen Kraft mitgemessen.

Tabelle 12.

Nr.	Wasch- flüssigkeit	Wasser- dampftension in mm	Ein- stellungszeit in Min.	WESTON-Elem. + E.M.K. geg. Luft in Volt	ΔE in Volt
1	H ₂ SO ₄ konz.	—	33	1.047	—
2	H ₂ O 0° C	4.56	15	1.048	—
3	H ₂ O 62° C	163.3	41	1.011	0.037
4	H ₂ SO ₄ konz.	—	124	1.058	—
5	H ₂ O 0° C	4.56	32	1.053	—
6	H ₂ O 62° C	163.3	73	1.012	0.041
7	H ₂ SO ₄ konz.	—	75	1.063	—
8	H ₂ O 0° C	4.56	27	1.055	—
9	H ₂ O 62° C	163.3	48	1.019	0.036
					Mittel 0.038

Noch etwas besser sind die Ergebnisse, welche bei 1000° C erhalten wurden. Sie sind für Wasserstoff in Tabelle 13, für Sauerstoff in Tabelle 14 gegeben.

Tabelle 13.
(Wasserstoff bei 1000° C).

Nr.	Wasch- flüssigkeit	Wasser- dampftension in mm	Ein- stellungszeit in Min.	E.M.K. gegen Luft in Volt	ΔE in Volt
1	H ₂ SO ₄ konz.	—	—	1.062	—
2	H ₂ O 0° C	4.56	12	1.044	—
3	H ₂ O 62° C	163.3	21	0.908	0.136
4	H ₂ SO ₄ konz.	—	21	1.056	—
5	H ₂ O 0° C	4.56	12	1.046	—
6	H ₂ O 62° C	163.3	12	0.914	0.132
7	H ₂ SO ₄ konz.	—	54	1.061	—
8	H ₂ O 0° C	4.56	17	1.051	—
9	H ₂ O 62° C	163.3	31	0.921	0.130
					Mittel 0.133

Die Berechnung ergibt in Berücksichtigung des beobachteten atmosphärischen Druckes von 720 mm nach Formel (3)

$$E = 0.125 \log^{10} \frac{745.44}{4.56} \cdot \frac{163.3}{586.8} = 0.207 \text{ Volt.}$$

Nehmen wir Formel (5) zu Hilfe, so sollte das Glied

$$0.125 \log^{10} \frac{4.56^x}{163.3^x} = -0.074 \text{ Volt}$$

sein, woraus sich ergibt

$$x = 0.381.$$

Bei länger benutzten Röhren erhält man zufolge des Einschlüpfens des Platins in die Glasur niedrigere Werte.

Bei den in Tabelle 14 gegebenen Versuchen wurde wie bei den in Tabelle 12 mitgeteilten Experimenten, der Bequemlichkeit wegen ein Westonelement mitgemessen.

(S. Tabelle 14, S. 308).

Die Berechnung liefert nach Formel (1) unter Berücksichtigung des Sauerstoffgehalts von 91.8% in dem verwendeten technischen (stickstoffhaltigen) Sauerstoff

$$E = 0.006 \text{ Volt.}$$

Tabelle 14.

(Sauerstoff bei 1000° C).

Nr.	Wasch- flüssigkeit	Wasser- dampftension in mm	Ein- stellungszeit in Min.	WESTON-Elem. + E.M.K. geg. Luft in Volt	ΔE in Volt
1	H ₂ SO ₄ konz.	—	27	1.102	—
2	H ₂ O 0° C	4.56	19	1.086	—
3	H ₂ O 62° C	163.3	48	1.046	0.040
4	H ₂ SO ₄ konz.	—	26	1.093	—
5	H ₂ O 0° C	4.56	39	1.076	—
6	H ₂ O 62° C	163.3	10	1.040	0.036
7	H ₂ SO ₄ konz.	—	75	1.089	—
8	H ₂ O 0° C	4.56	29	1.076	—
9	H ₂ O 62° C	163.3	25	1.037	0.039
10	H ₂ SO ₄ konz.	—	95	1.085	—
11	H ₂ O 0° C	4.56	33	1.070	—
12	H ₂ O 62° C	163.3	18	1.032	0.038
					Mittel 0.038

Nach Formel (4) aber sollte der Wert

$$E = 0.006 - 0.125 \log^{10} \frac{4.56^x}{163.3^x}$$

sein, also unserer vorangehenden Rechnung gemäß

$$E = 0.006 + 0.074 = \mathbf{0.080 \text{ Volt.}}$$

Der gefundene Wert hingegen beträgt im Mittel **0.038 Volt.**

Die Bestätigung der Theorie erscheint viel vollkommener, wenn wir den Vergleich in anderer Weise durchführen. Berechnen wir nämlich das Glied

$$- 0.125 \log^{10} \frac{4.56^x}{163.3^x}$$

aus den Versuchen der Tabelle 14, so finden wir dafür den Wert **0.032 Volt** (oder entsprechend $x = 0.165$) und wenn wir diesen Wert zur Berechnung der mit Wasserstoff gemachten Versuche (Tabelle 13) verwenden, so finden wir theoretisch für die Wasserkonzentrationskette

$$E = 0.207 - 0.032 = \mathbf{0.175 \text{ Volt,}}$$

während das Mittel der Versuche

$$E = \mathbf{0.133 \text{ Volt}}$$

ergab. Die Abweichung beträgt also nur mehr 0.042 Volt oder 24 % vom berechneten Werte. Wir sind der Meinung, daß diese verbleibende Unstimmigkeit ihre Quelle in den experimentellen Schwierigkeiten hat, auf welche HABER und FLEISCHMANN hingewiesen haben.

Einige weitere Versuche wurden noch der Frage gewidmet, ob die zufälligen Werte der Dampftension von 4.56 mm und 163.3 mm für die Ergebnisse von Belang sind. Zu dem Ende wurde zunächst mit Wasserstoff Versuche bei 1000° gemacht, in welchem andere Temperaturen des Waschwassers benutzt wurden.

Tabelle 15.
(Wasserstoff bei 1000° C.)

Nr.	Wasch- flüssigkeit	H ₂ O- Tension in mm	Ein- stellungszeit in Min.	E.M.K. gegen Luft in Volt	ΔE in Volt
1	H ₂ SO konz.	—	—	1.130	
2	H ₂ O 24° C	22.15	76	1.003	} 0.112
3	H ₂ O 75° C	288.76	23	0.891	
4	H ₂ SO ₄ konz.	—	44	1.122	} 0.116
5	H ₂ O 27° C	26.47	107	1.007	
6	H ₂ O 62° C	163.3	28	0.938	} 0.069
7	H ₂ SO ₄ konz.	—	37	1.072	
8	H ₂ O 46° C	75.13	18	0.987	} 0.049
9	H ₂ O 62° C	163.3	18	0.954	

Die Berechnung dieser Daten nach Formel (5) ergibt:

a) Messung 2 und 3

$$E = 0.125 \log^{10} \frac{728.85}{462.24} \cdot \frac{288.76}{22.15} + 0.125 \log^{10} \frac{22.15^x}{288.76^x}$$

$$0.112 = 0.164 + 0.125 \log^{10} \frac{22.15^x}{288.76^x}$$

$$x = 0.372.$$

b) Messung 3 und 5

$$E = 0.125 \log^{10} \frac{724.53}{462.24} \cdot \frac{288.76}{26.47} + 0.125 \log^{10} \frac{26.47^x}{288.76^x}$$

$$0.116 = 0.154 + 0.125 \log^{10} \frac{26.47^x}{288.76^x}$$

$$x = 0.293.$$

c) Messung 5 und 6

$$E = 0.125 \log^{10} \frac{724.53 \cdot 163.3}{587.7 \cdot 26.47} + 0.125 \log^{10} \frac{26.47^x}{163.3^x}$$

$$0.069 = 0.110 + 0.125 \log^{10} \frac{26.47^x}{163.3^x}$$

$$x = 0.415.$$

d) Messung 6 und 8

$$E = 0.125 \log^{10} \frac{684.87}{587.7} \cdot \frac{163.3}{75.13} + 0.125 \log^{10} \frac{75.13^x}{163.3^x}$$

$$0.049 = 0.050 + 0.125 \log^{10} \frac{75.13^x}{163.3^x}.$$

Der gefundene und der nach Formel (3) berechnete Wert stimmen hier bis auf 1 Millivolt überein, so daß x praktisch von Null nicht verschieden ist.

e) Messung 8 und 9

E wie bei d)

$$0.033 = 0.050 + 0.125 \log^{10} \frac{75.13^x}{163.3^x}$$

$$x = 0.41.$$

Wie man sieht, liegen die x -Werte besonders in den Fällen, in denen sie aus einander unmittelbar folgenden Beobachtungen gewonnen sind (2 u. 3, 5 u. 6, 8 u. 9), einander recht nahe. Nur die Messungen 6 und 8 zeigen den recht abweichenden Wert $x \sim 0$. Diese Abweichung dürfte aber von einer zufälligen Ungenauigkeit in der Bestimmung der relativ kleinen Kraftdifferenz von 49 Millivolt begründet sein. Eine deutliche Abhängigkeit des Wertes x von der Wasserdampftension zwischen deren Werten von $4\frac{1}{2}$ und 290 mm ist jedenfalls nicht zu konstatieren.

§ 10. Versuche mit Glas als Elektrolyt.

Wir haben schliesslich einige Versuche mit Glas als Elektrolyten unternommen. Wir wollten insbesondere feststellen, ob die Beimischung wechselnder Mengen Wasserdampf zum Sauerstoff einen der Formel (4) entsprechenden Einfluß übt. Das erwies sich freilich als eine sehr schwierige Aufgabe. Denn die Sauerstoffelektroden zeigen sich, wie HABER und FLEISCHMANN bereits angeben, bei Glas als Elektrolyt von der Strömungsgeschwindigkeit des Gases in ihrer Einstellung abhängig. Man geht also nur sicher, wenn man

die Strömungsgeschwindigkeit äußerst klein macht. Wenn man das aber tut und dabei Sauerstoff von sehr stark verschiedenem Wasserdampfgehalt verwendet, so besteht eine bedeutende Unsicherheit, ob man an der Elektrode wirklich den erwarteten und beabsichtigten Wasserdampfgehalt hat. Benutzt man stets Sauerstoff von gleichem oder nahezu gleichem Wasserdampfgehalt, so muß sich naturgemäß auch bei langsamer Gasbewegung überall im System und auch an der Elektrode selbst allmählich der dieser Wasserdampftension entsprechende Gleichgewichtszustand herstellen. Bei starken Veränderungen des Wasserdampfgehaltes hört diese Sicherheit auf und sie wird auch nicht dadurch gewonnen, daß man jedesmal einige Zeit erst das Gas in raschem Strome leitet und dann bei sehr langsamem Strome das Konstantwerden der Einstellung abwartet. Es schien deshalb das rätlichste, den Sauerstoff mit viel und den mit wenig Wasserdampf mit merklicher aber gleicher Stromgeschwindigkeit zu benutzen.

Ehe wir die entsprechenden Beobachtungen anstellten, haben wir, um den Anschluß an die Messungen von HABER und FLEISCHMANN zu gewinnen, Sauerstoff- und Wasserstoffkonzentrationsketten mit Glas als Elektrolyt bei 450° C gemessen. Die Versuchsanordnung war im wesentlichen dieselbe, die HABER und FLEISCHMANN beschrieben und in Fig. 1 ihrer Mitteilung abgebildet haben. Nur zwei Änderungen waren getroffen. Einmal war die Gasheizung durch elektrische Heizung (mit Hilfe eines Porzellanrohres, um das ein stromdurchflossener Platindraht gewickelt war) ersetzt, wodurch die Innehaltung einer bestimmten Temperatur leichter gelang, andererseits war das als Elektrolyt dienende Glasplättchen auf der einen Seite vergoldet und auf der anderen platinirt. Auf jener Seite war ein Golddraht und eine Goldbürste, auf dieser ein Platindraht und eine Platinbürste angeordnet. Das ungleiche Elektrodenmaterial bedingte bei Gegenwart desselben Gases auf beiden Seiten des Elektrolyten keinen Unterschied der elektromotorischen Kraft.

Wir ließen auf der Goldseite dauernd reinen Wasserstoff wirken und brachten auf die Platinseite abwechselnd konzentrierten und verdünnten Wasserstoff, beide durch Wasser von Zimmertemperatur gewaschen. Der verdünnte Wasserstoff enthielt 4.75 % H₂. Die Temperatur war 450° C, die berechnete Kraft also

$$0.071 \log \frac{100}{4.75} = 0.094 \text{ Volt.}$$

Gefunden wurde als Differenz nacheinander folgende Einstellungen mit verdünntem und konzentriertem Wasserstoff:

0.091 — 0.092 — 0.093 — 0.091 — 0.093 — 0.091 Volt

Mittel 0.092 Volt.

Wir ließen andererseits auf der Platinseite dauernd reinen Sauerstoff wirken und beschickten die Goldseite abwechselnd mit konzentriertem und verdünntem, beidemal durch Wasser von derselben Temperatur gewaschenen Sauerstoff.

Der konzentrierte Sauerstoff enthielt 94 % O_2 , der verdünnte 1.3 % O_2 . Die Temperatur war die nämliche. Wir fanden:

0.060 — 0.065 — 0.063 — 0.061 — 0.067 — 0.062 Volt

Mittel . . 0.063 Volt

berechnet. 0.066 „

Wir kontrollierten dann die Kraft der Knallgaskette, indem wir abwechselnd konzentrierten (94 %igen) Sauerstoff und reinen Wasserstoff beide durch Wasser von 21° C gewaschen auf die Platinbelegung und in einem folgenden Versuch auf die Goldbelegung wirken ließen. Der atmosphärische Druck war ca. 751 mm. Die beobachtete Kraft hätte in beiden Fällen übereinstimmen und

1.173 bis 1.178 Volt

nach den angegebenen Daten theoretisch betragen sollen. Auf der Goldseite wurde als Differenz nacheinander folgende Einstellungen erhalten:

1.166 — 1.167 — 1.167 — 1.169 Mittel: 1.167 Volt.

Auf der Goldseite erhielten wir:

1.156 — 1.152 — 1.155 — 1.156 Mittel: 1.155 Volt.

Wir haben darin eine genügende Übereinstimmung erblickt und geglaubt, dem kleinen Unterschied von 12 Millivolt zwischen den Platinwerten und Goldwerten nicht näher nachgehen zu sollen. Der Umstand, daß wir die Platinwerte etwas tiefer fanden als HABER und FLEISCHMANN bei fast genau derselben Temperatur, die Goldwerte aber gleich, lehrt, daß es sich um zufällige Verschiedenheiten handelte, die wohl von der Verschiedenheit des Platin-

belages bei den benutzten Elektrolyten herrührten. Eine solche Verschiedenheit kann wohl bedingen, daß die Aufladung in einem Falle nicht ganz so vollständig wie im anderen ist.

Was schliesslich den Einfluß einer wechselnden Wasserdampfbeimengung auf die Sauerstoffkonzentrationskette an Platin anlangt, so fanden wir, daß ein und derselbe konzentrierte (94 %ige) Sauerstoff, wenn er einmal durch Wasser von 0° und ein anderes Mal durch Wasser von 62° C gewaschen wurde, ehe er zu dem Elektrolytplättchen geleitet wurde, bei 450° C Einstellungsunterschiede von 30 bis 48 Millivolt ergab. Dieselben lagen stets so, daß die Elektrode durch den hohen Wasserdampfgehalt wasserstoffähnlicher wurde. Als indifferentes verdünnendes Gas hätte der Wasserdampf zwar im selben Sinne aber quantitativ viel schwächer wirken müssen, nämlich im Betrage von

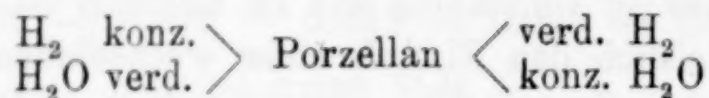
$$0.071 \log \frac{747}{588} = 7.4 \text{ Millivolt.}$$

Die von HABER und FLEISCHMANN gefundene Abweichung zwischen dem theoretisch erwarteten und dem experimentell gefundenen Wassereinfluß bei der Wasserstoffkonzentrationskette ist also auch bei Glas wie bei Porzellan wenigstens teilweise nicht aus experimentellen, sondern aus thermodynamischen Gründen herzuleiten und beruht auf einer Aufnahme von Wasser durch das Glas.

§ II. Ergebnis.

Durch die voranstehende Untersuchung ist gezeigt, daß sich bei 860° C mit Porzellan als Elektrolyt und mit Platin und Gold als Elektrodenmaterial Wasserstoff-, Sauerstoffkonzentrationsketten und Knallgasketten bauen lassen, deren Kraft unabhängig ist vom Elektrodenmaterial und mit der thermodynamischen Theorie befriedigend übereinstimmt. Dasselbe ist hinsichtlich des Platins als Elektrodenmaterial für die Temperatur von 1000° C nachgewiesen worden. Bei den Knallgasketten ist gleicher Wasserdampfgehalt der verwendeten Gase erforderlich. Die Theorie des Wasserdampfeinflusses wurde thermodynamisch auf Grundlage der Anschauung entwickelt, daß das Porzellan gegen Wasserdampf nicht indifferent ist. Es wurde gezeigt, daß in diesem Falle ein Kraftunterschied erwartet werden muß, der dem Vorzeichen nach verschieden ist, wenn einerseits dem Sauerstoff, andererseits dem Wasserstoff Wasserdampf

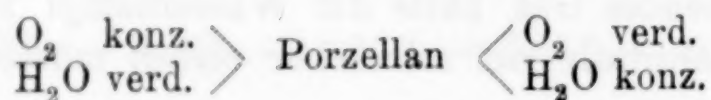
von bestimmtem Beitrage beigemischt wird. Dies fand sich bestätigt. Quantitativ sollte die Kraft von Konzentrationsketten



hinter dem nach der Formel

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{p'_{\text{H}_2\text{O}}}{p'_{\text{H}_2}}$$

berechneten Werte ebenso weit zurückbleiben, wie die Kraft der Konzentrationsketten



über den nach der Formel

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p'_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

berechneten Wert hinausgeht. Dies konnte nicht vollkommen erreicht werden. Die verbleibende Unstimmigkeit legen wir den von HABER und FLEISCHMANN erläuterten experimentellen Schwierigkeiten zur Last.

Schließlich wurden mit Glas als Elektrolyten die Ergebnisse von HABER und FLEISCHMANN bei 450° C bestätigt und ihnen der Nachweis hinzugefügt, daß auch bei diesem Elektrodenmaterial die von HABER und FLEISCHMANN hinsichtlich des Wasserdampfeinflusses beobachteten Abweichungen von der Theorie sich zum wenigsten teilweise durch die beim Porzellan erwiesene und thermodynamisch formulierte Wasserdampfwirkung auf den Elektrolyten erklären.

Karlsruhe, Chem. Techn. Laboratorium der techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. August 1906.

Über die Legierungen des Palladiums mit Silber.

Von

RUDOLF RUER.

Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel.

Über die Legierungen des Palladiums mit Silber liegen folgende Angaben vor. FISCHER¹ beobachtete, daß die Vereinigung des Palladiums mit dem Silber (ebenso wie mit dem Kupfer) ohne Feuererscheinung stattfindet. Nach GRAHAM² vermindert Zusatz von Silber die Absorptionsfähigkeit des Palladiums für Wasserstoff viel weniger, wie Zusatz von Kupfer. So absorbierte beispielsweise eine Legierung aus gleichen Teilen Silber und Palladium als negativer Pol am Voltameter das 400.6fache Volumen Wasserstoff, während reines Palladium 956.3 Volumen Wasserstoff absorbierte. Nach CHENEVIX³ ist eine Legierung aus gleichen Teilen Silber und Palladium grau, härter als Silber, weicher als Eisen und hat ein spez. Gewicht von 11.29. G. WERTHEIM in seinen „Untersuchungen über die Elastizität“⁴ bestimmte den Elastizitätskoeffizienten einer Legierung von 40 % Silber und 60 % Palladium, welche damals von den Zahnärzten gebraucht wurde. Ferner sei noch hingewiesen auf die Arbeiten von A. MATTHIESSEN und C. VOGT,⁵ von J. G. MAC GREGOR und C. G. KNOTT⁶ und von J. DEWAR und J. A. FLEMING⁷, in denen unter anderem die Leitfähigkeit der Palladium-Silberlegierungen bei verschiedenen Temperaturen bis hinab zum Siedepunkt des Sauer-

¹ *Schweigg. Journ.* 51 (1827), 192.

² *Pogg. Ann.* 138 (1868), 49.

³ *Neues allg. Journ. der Chemie von A. F. Gehlen* 1 (1803), 174.

⁴ *Pogg. Ann., Ergänzungsbd.*, 2 (1848), 73.

⁵ *Pogg. Ann.* 122 (1864), 19.

⁶ *Trans. Royal Soc. Edinb.* 29 (1880), 599.

⁷ *Phil. Mag.* [5] 34 (1892), 326.

stoffs bestimmt wurde, und auf die Arbeit von C. G. KNOTT und J. G. MAC GREGOR¹, in der ihr thermoelektrisches Verhalten studiert wurde.

Die Ausarbeitung des Schmelzdiagrammes resp. Ausführung der Schmelzversuche geschah in derselben Weise, wie in der Mitteilung über Palladium-Kupferlegierungen angegeben ist.

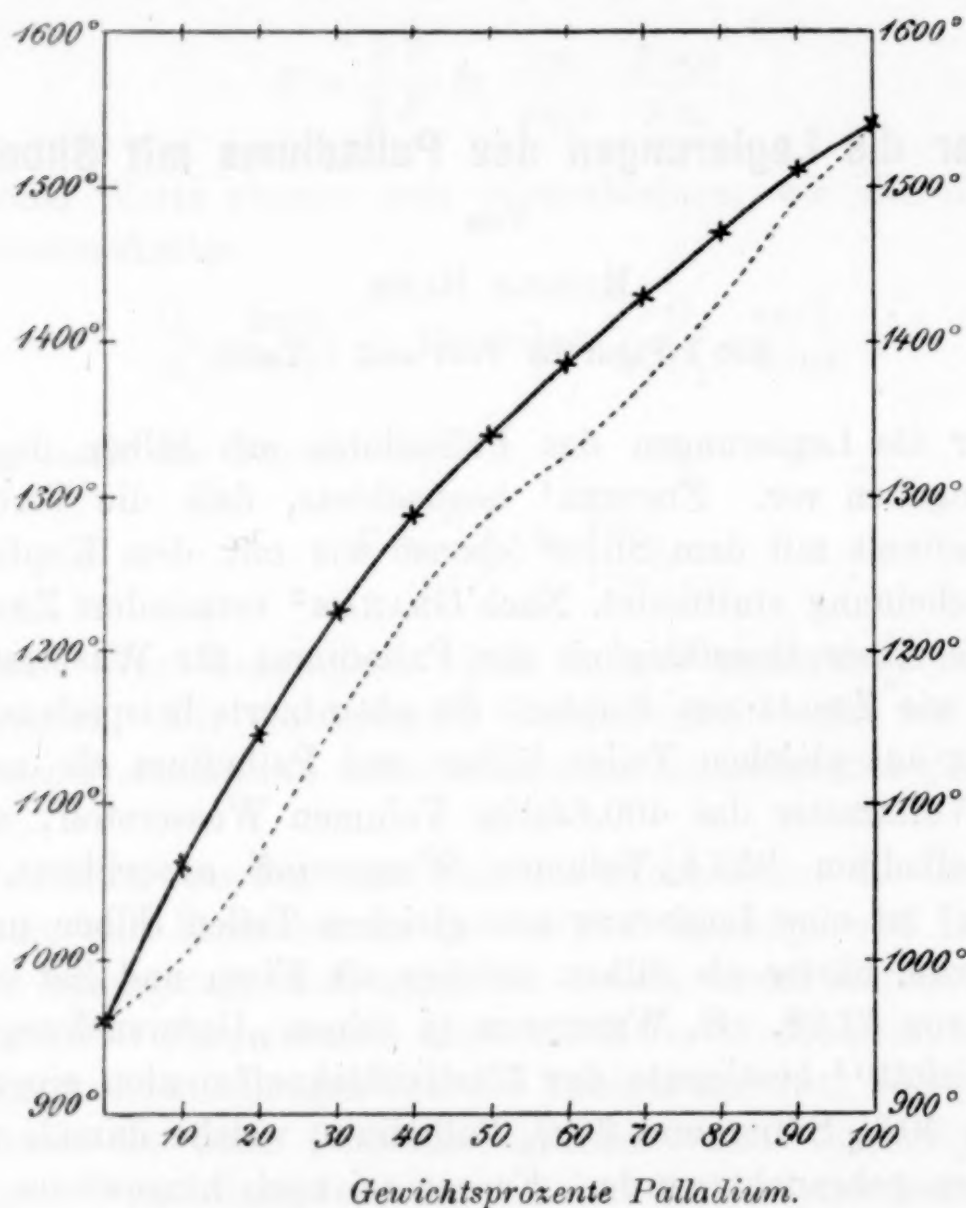


Fig. 1. Schmelzkurve der Palladium-Silberlegierungen.

Das verwendete Silber war chemisch rein. Sein Schmelzpunkt wurde zu 961° bestimmt, in guter Übereinstimmung mit der Angabe von HOLBORN und DAY², welche 961.5° angeben.

Die Resultate der Schmelzversuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt und im Schmelzdiagramm Fig. 1 graphisch dargestellt. Die beobachteten Temperaturen des Kristallisationsbeginnes sind durch

¹ Trans. Royal Soc. Edinb. 28 (1879), 321.

² Drudes Ann. 2 (1900), 519.

Tabelle 1.

Palladiumgehalt in Gewichtsproz.	Beginn der Kristallisation	Ende der Kristallisation	Intervall
0	961.5°		
10	1060	1000°	60°
20	1145	1070	75
30	1224	1159	65
40	1288	1233	55
50	1340	1290	50
60	1387	1327	60
70	1429	1374	55
80	1470	1425	45
90	1515	1495	20
100	1541		

Kreuze gekennzeichnet. Es wurden sowohl Abkühlungs- wie Erhitzungskurven aufgenommen. Die Abkühlungskurven wurden bis 300° hinunter verfolgt. Haltepunkte waren bei keiner Konzentration zu beobachten, sondern stets Kristallisationsintervalle, in denen die kristallisierte Menge sehr nahe proportional der Temperaturabnahme wuchs. Größere Unterkühlungen machten sich erst bei höheren Palladiumkonzentrationen, und auch dann in weit geringerem Grade wie bei den Palladium-Kupferlegierungen bemerkbar.

Die Gestalt der Schmelzkurve in Verbindung mit der Tatsache, daß die Abkühlungskurven keine Haltepunkte, sondern nur Kristallisationsintervalle erkennen ließen, läßt schließen, daß Palladium und Silber eine lückenlose Reihe von Mischkristallen miteinander bilden. Zur Annahme einer Palladium-Silberverbindung liegt kein Grund vor.

Das Diagramm des Systems Palladium-Silber unterscheidet sich von dem des Systems Palladium-Kupfer zunächst dadurch, daß die Schmelzkurve konkav zur Konzentrationsachse gekrümmt ist, und ferner durch den größeren Betrag der Kristallisationsintervalle. Der etwas unregelmäßige Verlauf der (gestrichelten) Linie, welche die Temperaturen der Endpunkte der Kristallisation miteinander verbindet, ist vielleicht auf Beobachtungsfehler zurückzuführen, da ja die Bestimmung dieser Temperaturen mit einer viel größeren Un-

sicherheit behaftet ist, als die Bestimmung der Temperaturen des Kristallisationsbeginnes.

Das Aussehen der Schliffe der Reguli stand im wesentlichen mit dem Ergebnisse der thermischen Untersuchung im Einklang.

Alle Schliffe zeigten im ungeätzten Zustande ein durchaus homogenes Aussehen. Nach dem Ätzen mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure auf 1 Vol. Wasser) und verdünntem Königswasser boten sie das Bild eines Konglomerates von Mischkristallen mit nicht ausgeglichenen Konzentrationen. Ein fremdes Strukturelement war im Gegensatz zu den Palladium-Kupferlegierungen auch bei den mit Königswasser geätzten Schliffen nicht zu beobachten, auch dann nicht, wenn die Schliffe nach erfolgter Ätzung überpoliert wurden. Fig. 3, 4 u. 6, Tafel III zeigen derartige mit Königswasser geätzte Schliffe mit einem Gehalte von 30, 60 und 90 % Palladium. Die Umrisse der einzelnen Kristallpolygone zeigten die größte Ähnlichkeit mit den bei den Palladium-Kupferlegierungen beobachteten, und wie diese meist abgerundete Ecken. Nur bei einem mit Salpetersäure geätzten Schliffe von 80 % Palladiumgehalt waren scharfkantig begrenzte Polygone zu beobachten. Fig. 5, Tafel III zeigt derartige bei der Ätzung hellgebliebene Kristallpolygone, die, wenn sie auch eine geringere Gröfse haben, doch eine grofse Ähnlichkeit mit den beim reinen Palladium beobachteten scharfkantig begrenzten Polygonen zeigen (siehe Fig. 2 der Figurentafel der Palladium-Kupferlegierungen). Doch mag dieses auf Zufall beruhen, denn ein Schliff mit 90 % Palladium zeigte sowohl nach dem Ätzen mit Salpetersäure wie auch mit Königswasser (Fig. 6, Tafel III) ausschliesslich Polygone mit abgerundeten Ecken.

Eine Beobachtung jedoch war mit den Aussagen des Diagramms nicht recht in Einklang zu bringen. Die äufssere Umgrenzung der Kristallpolygone war nach erfolgter Ätzung mit Salpetersäure heller als das Innere. Diese Erscheinung tritt schon bei einer Konzentration von 10 % Palladium andeutungsweise auf. Fig. 1, Tafel III, welche einen solchen mit verdünnter Salpetersäure geätzten Schliff darstellt, zeigt allerdings Polygone, die von einem dunklen Rande umgeben sind. Bei genauer mikroskopischer Untersuchung zeigte sich aber, dafs die zwischen den einzelnen Kristallpolygonen vorhandene dunkle Berandung in der Mitte durch eine feine helle Linie in zwei Teile geteilt ist. In der Photographie ist diese helle Linie nicht zu sehen. Bei Schliffen mit einem Gehalte von 30 bis 70 % Palladium tritt diese helle Umrandung sehr scharf hervor. In

Fig. 2, Tafel III, welche einen mit Salpetersäure geätzten Schliff von 30 % Palladium darstellt, ist sie deutlich zu erkennen. Erst bei einem Gehalte von 80 % Palladium und darüber zeigen sich die Polygone in der Mitte weniger angegriffen und demgemäß dunkel umrandet (Fig. 5, Tafel III). Bei den mit Königswasser geätzten Schliffen konnte eine hellere Umrandung bei keiner Konzentration beobachtet werden (Fig. 3, 4, 6, Tafel III).

Nun lehrt das Diagramm, daß bei allen Konzentrationen sich zuerst palladiumreichere Kristalle ausscheiden müssen und da zu vermuten ist, daß die palladiumreichsten Kristalle am schwersten durch Salpetersäure angegriffen werden, so müßte man in allen Fällen eine dunkle Umrandung der Kristallpolygone erwarten. Eine Erklärung für die gegenteilige Beobachtung würde dann gegeben sein, wenn bei einem bestimmten Silbergehalte ein Minimum der Angreifbarkeit durch Salpetersäure vorhanden wäre. Um diese Möglichkeit zu prüfen, wurden die einzelnen Schliffe gleiche Zeit lang der Einwirkung von mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnter Salpetersäure ausgesetzt. Es konnte jedoch bei keiner Konzentration ein Minimum der Angreifbarkeit beobachtet werden. Das Aussehen der Schliffe deutete weit eher darauf hin, daß die Angreifbarkeit durch Salpetersäure mit steigendem Gehalte an Palladium kontinuierlich abnimmt.

Die Härte des Silbers erwies sich etwas geringer, als die des Palladiums, nach der MOHSSchen Härteskala etwas unter 3. Die Härte der Legierungen stieg mit zunehmenden Palladiumgehalte allmählich bis zu der des Palladiums, welche etwa 3 betrug.

Göttingen, Institut für anorg. Chemie der Universität, September 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. September 1906.

Löslichkeit und Oxydationspotential von Plumbisulfat und Plumbioxyd.

Von

F. DOLEZALEK und K. FINCKH.

Mit 1 Figur im Text.

Die Löslichkeit des Sulfats und Oxyds des vierwertigen Bleis in Schwefelsäuren verschiedener Konzentration besitzt für die Theorie der Superoxydelektroden und der Bleizelle groÙe Bedeutung und gibt wichtige Aufschlüsse über die Eigenschaften dieses interessanten, zuerst von K. ELBS dargestellten Salzes. Außerdem besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der auÙerordentlich hohen Oxydationskraft des Salzes und seinem Löslichkeitsverhalten. Schließlich ermöglicht die Löslichkeitskurve des Plumbisulfats einen sicheren Schluss auf die Löslichkeit des Bleisuperoxyds in verdünnten Schwefelsäurelösungen, die sich wegen ihrer Kleinheit der direkten Bestimmung entzieht, aber theoretisches Interesse besitzt.

Das zu den Versuchen benutzte Salz wurde nach dem Verfahren von K. ELBS gewonnen, indem Schwefelsäure von der Dichte 1.7 zwischen Bleielektroden elektrolysiert wurde. Das so erhaltene schleimige Präparat zeigte zunächst ganz unregelmäßige Löslichkeitsverhältnisse, genaue Bestimmungen ließen sich hiermit nicht ausführen. Nach längerem Stehen unter Schwefelsäure von 1.7 Dichte wurde das Präparat kristallinisch. Unter dem Mikroskop ließen sich neben kleinen weissen Kristallen von Bleisulfat deutliche gelbliche prismatische Kristalle des Disulfats erkennen, welche beim Befeuchten mit Wasser in braunes Superoxyd zerfielen. Durch Impfen mit diesem kristallisierten Salz gelang es leicht, ein frisch dargestelltes Präparat zur Kristallisation zu bringen. Mit diesem Salz als Bodenkörper wurden Schwefelsäurelösungen verschiedener Konzentration im Thermostaten bei 22° C geschüttelt, bis sich der Oxydationstiter der Lösung (nach Absitzen des Salzes) nicht mehr

veränderte. Die Titrationen wurden mit Jodkalium und Thiosulfat ausgeführt. Die Resultate sind in nachstehender Tabelle und in Fig. 1 wiedergegeben.

Konzentration der Schwefelsäure g H_2SO_4 im Liter 15°	ν	Löslichkeit 22°C Millimol im Liter
948	0.304	0.00
1014	0.348	1.8
1081	0.397	3.0
1098	0.407	3.9
1130	0.435	5.3
1180	0.477	14.4
1217	0.515	23.3
1253	0.558	37.2
1352	0.699	40.5
1470	0.917	23.3
1532	1.11	23.7
1631	1.54	49.6
1698	2.08	83.5
1703	2.13	88.2

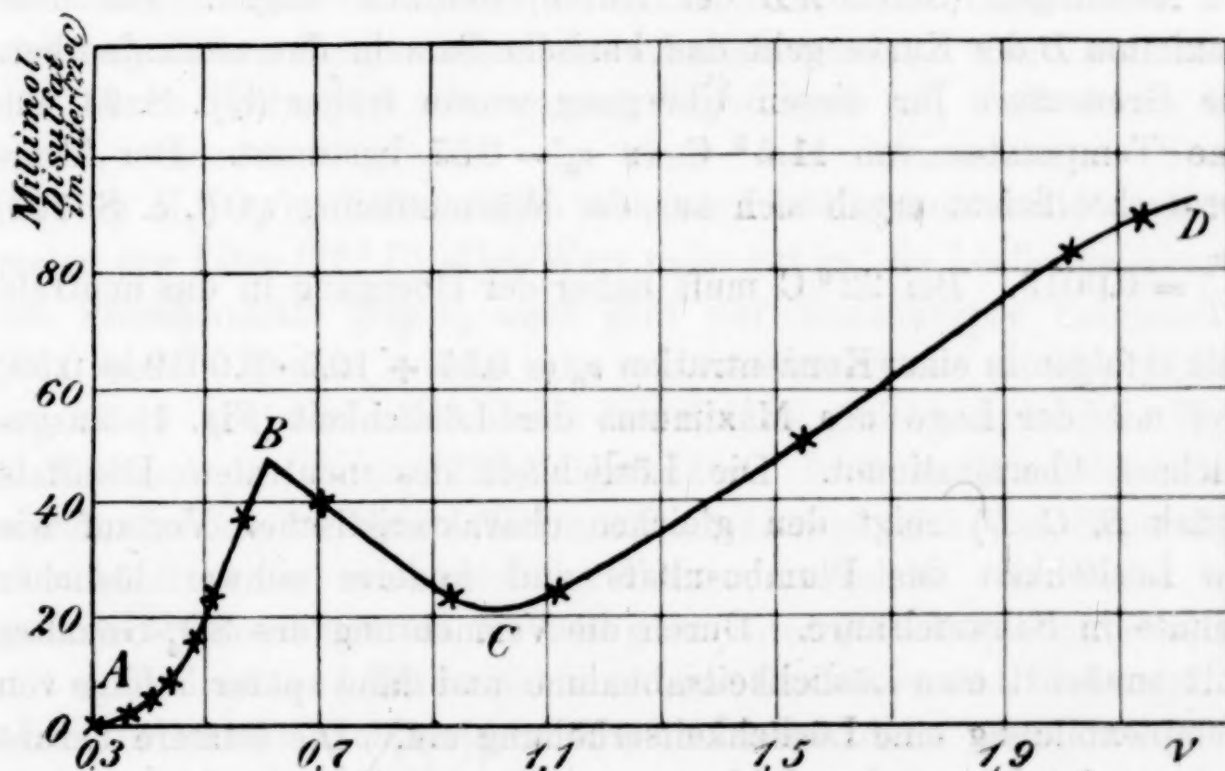


Fig. 1.

Die erste Reihe enthält die Volumkonzentration der angewandten Säure, die zweite unter der Bezeichnung ν die Konzentration ausgedrückt in Molen Schwefelsäure, welche pro Mol Wasser im Gemisch vorhanden sind. Die dritte Reihe schließlich den Gehalt der bei 22° gesättigten Lösung, ausgedrückt in Milligrammolekülen pro

Liter Säure. Als Ausgangsbodenkörper diene stets kristallinisches, neutrales Plumbisulfat. Die Löslichkeitskurve zeigt (Fig. 1) ein scharf ausgeprägtes Maximum und Minimum. In einer Schwefelsäurelösung, welche weniger als 0.32 Mole H_2SO_4 pro Mol Wasser enthält, ist eine Löslichkeit des Disulfates chemisch nicht mehr nachweisbar. Es hat dies seinen Grund darin, daß in verdünnteren Säuren der Bodenkörper, wie an den Braunfärbungen desselben zu erkennen, unter Abscheidung von Superoxyd hydrolysiert. Aus unseren früheren Untersuchungen¹ ist ebenfalls leicht zu entnehmen, daß die hydrolytische Grenzsäure für 22° C bei einer Konzentration von $\nu = 0.32$ liegt. In dem Konzentrationsgebiet von ca. $\nu = 0.6$ bis $\nu = 2.3$ behielt der Bodenkörper die anfänglich gelbliche Färbung unverändert bei, bei verdünnteren Säuren nahm er jedoch sehr schnell eine rein weiße Farbe an. Durch die frühere Untersuchung (l. c. S. 96) wurde bewiesen, daß das weiße Disulfat ein basisches Salz von der Zusammensetzung $\text{PbOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist. Die Löslichkeit des basischen Salzes muß, wie unten quantitativ gezeigt werden soll, mit zunehmender Säurekonzentration rapide ansteigen, was auch die Messungen (Stück *AB* der Kurve) deutlich zeigen. Bei dem Maximum *B* der Kurve geht das basische Salz in das neutrale über. Die Grenzsäure für diesen Übergang wurde früher (l. c. S. 94) für eine Temperatur von 11.5° C zu $\nu_0 = 0.57$ bestimmt. Der Temperaturkoeffizient ergab sich aus der Wärmetönung zu (l. c. S. 100) $\frac{\partial \nu_0}{\partial T} = 0.0019$. Bei 22° C muß daher der Übergang in das neutrale Salz erfolgen in einer Konzentration $\nu_0 = 0.57 + 10.5 \cdot 0.0019 = 0.59$, was mit der Lage des Maximums der Löslichkeit (Fig. 1) ausgezeichnet übereinstimmt. Die Löslichkeit des neutralen Disulfats (Stück *B, C, D*) zeigt den gleichen charakteristischen Verlauf wie die Löslichkeit des Plumbosulfats und anderer schwer löslicher Sulfate in Schwefelsäure. Durch die Vermehrung des SO_4 -Gehaltes tritt zunächst eine Löslichkeitsabnahme und dann später infolge von Komplexbildung eine Löslichkeitserhöhung ein. Die letztere beruht wahrscheinlich auf der Bildung von Plumbisulfatschwefelsäure von der Zusammensetzung $\text{H}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_3$; wenigstens deuten die von K. ELBS und F. FISCHER² dargestellten Doppelsalze $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_3$ und $(\text{NH}_4)_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_3$ auf die Existenz einer solchen Verbindung hin.

¹ Z. anorg. Chem. 50 (1906), 91, Fig. 1.

² Z. f. Elektroch. 7 (1900), 343.

Löslichkeit von Bleisuperoxyd.

Bei der Löslichkeit des Bleisuperoxyds hat man zu unterscheiden zwischen dem amorphen, durch Hydrolyse von Plumbisalzen gewonnenen Superoxyd und dem kristallinen durch Elektrolyse oder chemische Oxydation von Bleisalzen hergestellten Superoxyd. Das erstere ist, frisch bereitet, viel reaktionsfähiger als die kristallisierte Form, zeigt auch ein um etwa 0.01 Volt höheres Oxydationspotential, geht jedoch beim Aufbewahren (besonders am Licht), bald in das gewöhnliche Superoxyd über. Beide Formen unterscheiden sich sehr stark bezüglich ihrer Löslichkeit in Schwefelsäure. Das kristallisierte Präparat löst sich nachweisbar nur in ganz konzentrierter Säure. Eine Bestimmung ergab bei 22° eine Löslichkeit von 10 Millimolen pro Liter. Solche Säure vermag jedoch (siehe oben) ca. 100 Millimole Plumbisulfat aufzunehmen, eine Sättigung an diesem ist folglich mittels derartigen Superoxyds nicht zu erreichen. Der Bodenkörper bleibt daher auch stets Superoxyd und geht nicht in das Sulfat über. In nur wenig verdünnten Säuren konnte eine Löslichkeit des chemischen und elektrolytischen Präparates nicht erhalten werden. Die Löslichkeit des durch Hydrolyse gewonnenen Superoxyds ist, falls frisch bereitet, wesentlich größer. In einer fast konzentrierten Säure (1720 g H_2SO_4 im Liter) ergab sich eine Löslichkeit von 99,5 Millimolen pro Liter (22° C). Der Wert paßt gut in die Löslichkeitskurve des Plumbisulfats (Fig. 1), auch geht der Bodenkörper langsam in Salz über. Ebenso wurde mit verdünnter Säure (1097 g H_2SO_4 im Liter) ein der Löslichkeit des Sulfats gleichkommender Wert (4 Millimol. im Liter, 22° C) gefunden. In 3 anderen Versuchen wurden jedoch zu kleine Werte erhalten, weil sich das Superoxyd zu schnell in die schwerlösliche Form umwandelte. In Säure von geringerer Konzentration als 950 g im Liter ($\nu = 0.3$) konnte weder mit Jodkalium und Thiosulfat noch mit Oxalsäure und Permanganat eine Löslichkeit nachgewiesen werden; selbst dann nicht, wenn die Hydrolyse direkt in dieser Säure vorgenommen wurde. Nach dem Verlauf der obigen Löslichkeitskurve erscheint dies auch völlig ausgeschlossen. Demgegenüber geben jedoch K. ELBS und F. W. RIXON¹ an, daß 1 Liter Säure von der Dichte 1.070 (109 g H_2SO_4 im Liter) bei 20° von frisch dargestelltem Superoxyd noch 0.42 g, d. h.

¹ Z. f. Elektroch. 9 (1903), 268.

1 Millimol Plumbisulfat aufzunehmen vermag. Wir haben uns vergeblich bemüht, eine Erklärung für diese den unserigen völlig widersprechenden Beobachtungen zu finden.

Aus den obigen Bestimmungen für Plumbisulfat läßt sich wenigstens näherungsweise die GröÙe der Löslichkeit des Superoxyds berechnen.

Der erste Teil (*AB*) der Kurve, Fig. 1, welchem die Löslichkeit des basischen Sulfats zukommt, läßt sich zunächst durch eine einfache Gleichung darstellen. Denkt man sich zwei GefäÙe mit verschieden konzentrierter, an Plumbisulfat gesättigter Säure in Berührung mit festem basischen Salz und überführt einmal auf osmotischem Wege das Salz direkt von einer Säure in die andere, das andere Mal durch den Bodenkörper hindurch, mit Hilfe von isothermer Destillation, so kann man leicht ableiten, daÙ für das Verhältnis der Löslichkeiten c_2 und c_1 in beiden Säuren mit den Mol-Gehalten v_2 und v_1 in erster Annäherung die Gleichung gilt:

$$\text{konst. } RT \log^{10} \frac{c_2}{c_1} = a RT \left[\log^{10} \frac{v_2}{v_1} + \frac{2(v_2 - v_1)}{2.303} \right]^1$$

Nach Einsetzung eines gemessenen Löslichkeitswertes und Berechnung der Konstante erhält man dann sofort:

$$\log^{10} c = 0.767 + 3.935 \log^{10} v + 3.45 v.$$

Diese Gleichung gibt die Messungen ziemlich gut wieder, wie nachstehender Vergleich zeigt:

v	c Millimol im Liter	
	gem.	ber.
0.348	1.8	1.4
0.397	3.0	3.5
0.407	3.9	4.2
0.435	5.3	6.8
0.477	14.4	13.5
0.515	23.3	24.6

Erst in der Nähe des Maximums *B* (Fig. 1) treten gröÙere Abweichungen auf. In der Grenzsäure ($v = 0.32$ für 22°), in welcher das basische Sulfat zu Superoxyd hydrolysiert, beträgt die Löslich-

¹ Bei der Auflösung von 1 Mol. $\text{PbOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ werden 1 Mol. Schwefelsäure verbraucht und 2 Mol. Wasser gebildet.

keit hiernach 0.82 Millimol im Liter. Da in dieser Gleichgewichtssäure sowohl basisches Plumbisulfat wie Superoxyd als Bodenkörper nebeneinander bestehen können, so muß solche Säure ebenfalls 0.82 Millimole Superoxyd (22°) zu lösen vermögen. In verdünnteren Säuren ist nur Superoxyd als Bodenkörper beständig. Für die Löslichkeit des letzteren wird eine ganz analoge Gleichung wie für das basische Salz gelten, nur ist der Faktor vor $\log v$ mit 2 zu vervielfachen, da bei der Auflösung von 1 Mol. Superoxyd doppelt so viel (2 Mole) Säure verbraucht wird, wie bei der Lösung von 1 Mol basischen Plumbisulfats. Für die Löslichkeit des Superoxyds unterhalb der Grenzsäure ($v = 0.32$) erhält man dann die Gleichung:¹⁾

$$\log c = 2.709 + 7.87 \log v + 3.45 v.$$

Die Gleichung gilt in dem Konzentrationsgebiet von 0.32 bis 0.10 Molen Schwefelsäure, unterhalb hört die in derselben enthaltene Konstante a auf, eine solche zu sein. Für die Löslichkeit des durch Hydrolyse gewonnenen Superoxyds ergeben sich hiernach folgende Größenordnungen:

$v = \text{Mol } \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{H}_2\text{O}} :$	0.32	0.30	0.25	0.20	0.15	0.10
c (Millimol i. L., 22° C):	0.82	0.4	$7 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$

Die Löslichkeit fällt mit der Verdünnung der Säure rapide auf unmerkliche Beträge, die sich jedem Nachweis auf analytischem Wege entziehen. Die Löslichkeit des kristallisierten, durch Elektrolyse oder Oxydation von Bleioxyd erhaltenen Superoxyds ist, wie erwähnt, noch außerordentlich viel kleiner. Auf eine Anwendung obiger Zahlen für elektrochemische Probleme werden wir an anderer Stelle zurückkommen.

Oxydationspotential.

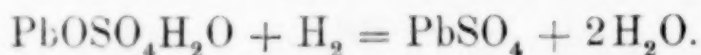
Das Plumbisulfat gehört, wie K. ELBS gezeigt, zu den kräftigsten Oxydationsmitteln, die wir kennen. Bei der praktischen Anwendung bietet es den Vorteil, daß das Reaktionsprodukt (Bleisulfat) als fast unlösliches Salz ausfällt; ferner überschüssiges Plumbisalz leicht

¹ Hierbei ist die Annahme gemacht, daß der Faktor „konst.“ in obiger Gleichung, dessen annähernde Konstanz (2.1) durch die Messungen in dem Konzentrationsgebiet 0.3—0.5 erwiesen, auch unterhalb 0.3 noch denselben Wert besitzt, was natürlich nur annähernd zutrifft.

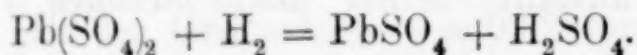
durch Erwärmen entfernt werden kann. Zahlenmäßige Angaben über die Höhe des Oxydationsvermögens liegen noch nicht vor. Wir haben daher Messungen des Oxydationspotentials der gesättigten Lösung bei verschiedenen Säurestärken ausgeführt. Das Plumbisalz wurde mit der betreffenden Säurelösung angerührt und in eine kleine Glaspfeife gefüllt, welche eine blanke Platinelektrode enthielt. Als Mefselektrode kam eine, in einem besonderen Gefäß stehende Wasserstoffelektrode bekannter Konstruktion zur Verwendung. Die beiden mit der gleichen Säurelösung gefüllten Elektrodengefäße standen durch ein Heberrohr miteinander in Verbindung. Das Ganze war in einem Thermostat eingesetzt. Die Messungen wurden bei 11.5° C ausgeführt, da bei höheren Temperaturen das Plumbisalz am Platin zu schnell Sauerstoff entwickelt. Es wurden nachstehende Werte erhalten:

$\nu = \text{Mol } \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{H}_2\text{O}} :$	0.5	0.6	0.7	0.8	1.2
E.M.K. (11.5°):	1.87	1.90	1.89	1.88*	1.85*

Die beiden letzten, mit einem * versehenen Werte sind gegen eine Merkurosulfatelektrode gemessen und auf die Wasserstoffelektrode umgerechnet, da die Schwefelsäure bei Konzentrationen oberhalb $\nu = 0.7$ in Gegenwart von Platinschwarz durch Wasserstoff reduziert wird. Das Oxydationspotential zeigt ein deutliches Maximum von 1.90 Volt und zwar bei der gleichen Säurestärke wie die Löslichkeit des Salzes (vgl. Fig. 1). Die theoretische Deutung dieser Tatsache ist nach dem Vorstehenden überaus einfach. Unterhalb $\nu = 0.57$ ist der Bodenkörper basisches Salz und die Verbrennung des Wasserstoffes erfolgt unter Wasserbildung nach der Gleichung:



Infolgedessen muß das Potential mit fallendem Wasserdampfdruck, d. h. mit zunehmender Säurekonzentration ansteigen.¹ Oberhalb $\nu = 0.57$ erfolgt die Verbrennung unter Säurebildung, entsprechend der Gleichung:



Daher sinkt die Oxydationskraft mit zunehmender Säuredichte. Die Grenzsäure, welche den Übergang des basischen in

¹ Da die Lösung an den übrigen Stoffen gesättigt.

das neutrale Salz bewirkt, ist mithin gleichzeitig diejenige, welche dem Plumbisulfat die maximale Oxydationskraft verleiht. Bei Verdünnung wie bei Konzentrierung der Säure fällt der Entwicklungsdruck des Sauerstoffs schnell ab.

Für 11.5°C war die Grenzsäure zu $\nu_0 = 0.57 \text{ Mol } \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{H}_2\text{O}}$ bestimmt. Die Verschiebung pro Grad Temperaturerhöhung berechnete sich aus der Wärmetönung (l. c.) zu $\frac{\partial \nu_0}{\partial T} = 0.0019$. Für eine Temperatur von $t^{\circ}\text{C}$ erhält man mithin die stärkste Oxydationswirkung, wenn man die nach der Gleichung

$$\nu_0 = 0.55 + 0.0019 t \text{ Mol } \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{H}_2\text{O}}$$

berechnete Säurestärke wählt. Hieraus folgt auch, daß man Plumbisulfat, um Zersetzung zu verhüten, am besten unter ganz konzentrierter Säure aufbewahrt.

Göttingen, Institut für physik. Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. September 1906.

Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische
Chemie der Universität Göttingen.

XXXVI.

Über Wismut-Thalliumlegierungen.

Von

MASUMI CHIKASHIGÉ.

Mit 2 Figuren im Text.

Mehrere Forscher haben sich bereits mit den Wismut-Thalliumlegierungen beschäftigt. CARSTANJEN¹ schmolz gleiche Äquivalente beider Metalle zusammen und bekam eine rötlichgraue, kristallinische, weiche Legierung. OMODEI² stellte eine Legierung mit 30% Thallium her, deren Schmelzpunkt er zu 207° angab, und bestimmte ihre Wärmeausdehnungskoeffizienten. HEYCOCK und NEVILLE³ bestimmten die Gefrierpunktserniedrigung von Wismut durch Thallium und von Thallium durch Wismut bis zu 70 Atomprozent. Ich suchte diese Angaben zu vervollständigen, und habe dabei mein Hauptaugenmerk auf die Frage nach der Existenz von Thallium-Wismut-Legierungen gerichtet.

Zur Ausführung der thermischen Analyse wurden Mischungen von gleichem Volumen, die ungefähr 30 g wogen, in gleichen Röhren aus Jenenser Glas von 1.5 cm innerem Durchmesser geschmolzen, und die Abkühlungskurven mittels eines Thermometers mit besonders kleinem Quecksilbergefaß bestimmt. Um die Abkühlung der geschmolzenen Legierungen möglichst zu verlangsamen, wurde die Glasröhre in ein zylindrisches Sandbad von 3.5 cm Durchmesser, und dieses wieder in einen Asbestzylinder von doppeltem Durchmesser, welcher während der Abkühlung von unten durch eine mit Sand gefüllte Schale, und von oben mit einer Asbestplatte geschlossen

¹ *Journ. prakt. Chem.* 102 (1867), 83.

² *Atti della R. Accad. dei Fisiocritici* [4] 2, 15.

³ *Journ. Chem. Soc.* 61 (1892), 888; 65 (1894), 31.

Tabelle 1.
Wismut-Thalliumlegierungen.

Zeichen	Tl-Gehalt in Gew.-Proz.	Temperatur d. Beginns der Kristallisation	$\Delta z \cdot \frac{dt}{dz}$	Temperatur d. eutektischen Kristallisation	$\Delta z'$ in Sekunden
A	0.00	269.2	543.0	—	—
	1.00	264.8	500.3	194.1	20
	10.00	234.8	220.3	195.1	180
B	20.00	—	—	195.4	390
	30.00	205.6	194.6	193.9	147.5
	33.00	210.0	264.7	193.3	65
C	35.00	211.0	322.9	187.0	15
	37.00	211.7	364.0	—	—
	40.00	209.8	299.0	182.4	10
D	45.00	203.9	216.0	185.8	70
	50.00	190.9	88.3	185.4	180
	53.00	—	—	185.9	295
	60.00	216.0	55.5	184.6	90
	65.00	237.9	96.0	184.4	15
	70.00	255.7	177.4	—	—
E	80.00	288.6	230.8	—	—
	85.00	298.1	318.8	—	—
	87.50	301.5	332.1	—	—
F	88.75	303.5	345.9	—	—
	90.00	302.3	320.6	—	—
	92.50	298.2	71.7	297.2	76
G	93.00	—	—	(297.2)	—
	94.00	299.2	304.3	—	—
	95.00	299.1	292.4	—	—
H	97.50	300.5	297.0	—	—
	98.50	301.9	305.5	—	—
	99.25	301.3	339.2	—	—
	99.50	301.5	304.5	—	—
	100.00	301.0	278.1	—	—

wurde, gebracht. Für Homogenität der Schmelzen wurde durch sorgfältiges Umrühren vor der Abkühlung Sorge getragen, und um Oxydation des Tl zu vermeiden, wurden die Schmelzen in einer Wasserstoffatmosphäre hergestellt. Jede Abkühlungskurve wurde zweimal bestimmt; aus den gefundenen Temperaturen wurde das Mittel genommen und dieses auf die Skala des Luftthermometers reduziert. Hierzu wurde das zur Untersuchung benutzte Thermometer bis zu 200° mit einem korrigierten Thermometer verglichen und ferner die Schmelzpunkte des Sn, Bi und Tl bestimmt.

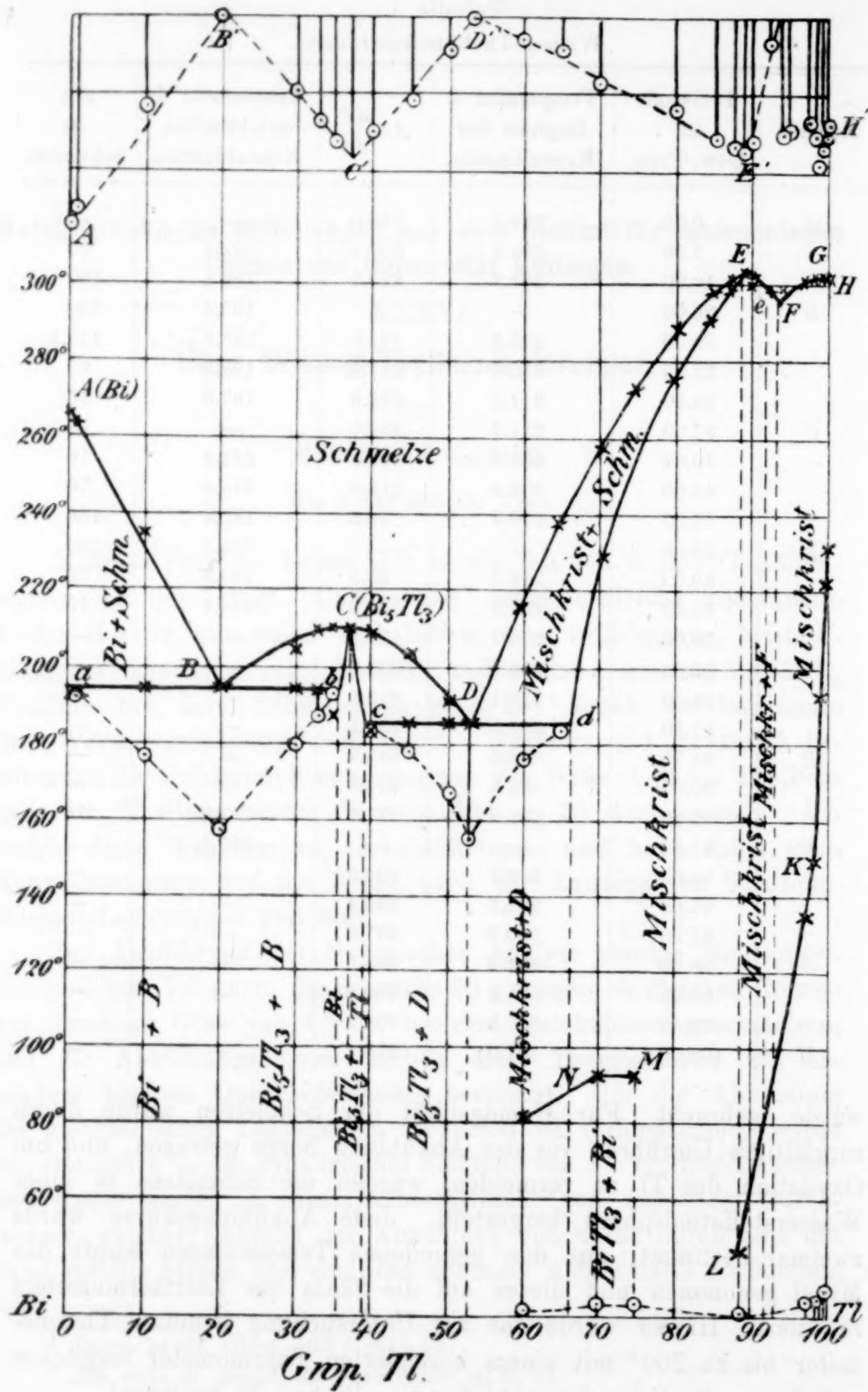


Fig. 1.

Das auf Grund dieser Beobachtungen entworfene Zustandsdiagramm der Wismut-Thallium-Legierungen ist in Fig. 1 wiedergegeben. Auf den eutektischen Horizontalen aBb und cDd' ist die Zeitdauer der entsprechenden eutektischen Kristallisation aufgetragen, und auf der Konzentrationsachse (oben im Diagramm) ist das Produkt aus der Zeitdauer und der Abkühlungsgeschwindigkeit der primären Ausscheidung verzeichnet. Die Temperaturen (durch Kreuze bezeichnet) sind im Maßstabe $2^\circ = 1 \text{ mm}$, und die Zeitdauer (durch Kreise bezeichnet) in dem Maßstabe von 20 Sekunden $= 1 \text{ mm}$ wiedergegeben.

Mit zunehmendem Thalliumgehalt sinkt von 0 bis 20% die Temperatur der primären Ausscheidung der Bi-Kristalle auf der geraden Linie AB . Wismut bildet keine Mischkristalle mit Tl, sondern es scheidet sich, bis die Temperatur auf die des Punktes B gesunken ist, reines Bi aus, wo dann die eutektische Kristallisation beginnt. Dafs in diesem Gebiete keine Mischkristalle beider Metalle existieren, folgt aus der Tatsache, dafs die Zeitdauer auf der eutektischen Horizontalen aBb bei der Konzentration 0% Tl Null wird, und aus der Beobachtung, dafs die Legierung mit 1% Tl noch das Eutektikum B enthält.

Von 20% Tl an beginnt mit zunehmendem Thalliumgehalt die Temperatur der primären Ausscheidung der Kristalle allmählich zu steigen, bis sie zwischen 35% und 40% Tl ein Maximum, welches der Verbindung mit der Formel Bi_5Tl_3 mit 37% Tl entspricht, erreicht. Dafs das Maximum der Zeitdauer dieser primären Kristallisation bei 37.3% liegt, spricht also für die Formel Bi_5Tl_3 . Die Verbindung Bi_5Tl_3 schmilzt bei 211.7° , ist weich und ziemlich schwer zu polieren. Die frischpolierte Oberfläche ist hellgrau, läuft aber schnell gelb an. Bei längerem Liegen an der Luft oxydiert sich die Verbindung und bedeckt sich mit einem weissen Pulver. Bringt man den Schliff in einen Exsikkator mit 50% iger Schwefelsäure, so kann man bei 80-facher Vergrößerung auf der frischen Schlifffläche keinerlei Zeichnung erkennen. Da das Eutektikum schon bei 36% Tl fehlt, mufs die Verbindung Bi_5Tl_3 mit Bi Mischkristalle bilden. Die Konzentration des gesättigten Mischkristalls b ergibt sich aus der Zeitdauer der Kristallisation zu 35.5% Tl. Die von OMODEI untersuchte Legierung mit 30% Tl ist keine Verbindung, da sie noch das Eutektikum b enthält. Die von ihm gegebene Temperatur der primären Ausscheidung der Kristalle, 207° , stimmt gut mit der von mir gefundenen, 205.6° , überein. Die Kristalle der

Verbindung Bi_5Tl_3 nehmen aber nicht nur Bi, sondern auch Tl auf. Die Konzentration des gesättigten Mischkristalles c liegt, der Extrapolation aus der Zeitdauer der eutektischen Kristallisation nach zu urteilen, bei 38.5% Tl. Zwischen 35.5% bis 38.5% Tl haben wir also eine Reihe von Mischkristallen, einerseits Lösungen von Bi, andererseits Lösungen von Tl in der Verbindung Bi_5Tl_3 .

Von 37.0% Tl an beginnt die Temperatur der primären Kristallisation wieder zu fallen, bis der Tl-Gehalt auf 53% gestiegen ist, und die Menge der Verbindung Bi_5Tl_3 nimmt allmählich ab. Vom Punkte D aus steigt die Temperatur des Beginnes der Kristallisation wieder bis zum Maximum bei 88.75%. Das Eutektikum D ist auf der Schmelzfläche mit 70% Tl nicht mehr zu finden. Die Zeitdauer der entsprechenden eutektischen Kristallisation wird bei 66.3% Tl Null. Dementsprechend ist die Konzentration des gesättigten Mischkristalles d bei dieser Konzentration anzunehmen. Die Kurve dE gibt die Temperaturen des Endes der Kristallisation. Ihre Ordinaten sind durch die Temperaturen der Wendepunkte plus der Temperaturdifferenz: Temperatur des Beginnes der Kristallisation minus Temperatur des Wendepunktes auf der Abkühlungskurve des Tl, bestimmt worden. Es ist merkwürdig, daß HEYCOCK und NEVILLE weder den eutektischen Punkt D noch das Maximum bei C gefunden haben. In ihrem Diagramm läuft die Kurve ED vom Punkte E auf den Punkt C hin zu. Dagegen fand ich in den Hauptpunkten eine Übereinstimmung mit den Angaben von HEYCOCK und NEVILLE bei Tl-reicheren Schmelzen. HEYCOCK und NEVILLE fanden auf der Schmelzkurve zwei Maxima bei E und G . Das Maximum bei E (Fig. 2) liegt nach ihnen zwischen 86 und 85.5% Tl bei 303.7°, während es nach meinen Beobachtungen zwischen 87.5 und 90%, und zwar ungefähr bei 88.75% und 303.5°, liegt. Das zweite Maximum fanden HEYCOCK und NEVILLE zwischen 97.5 und 99.2% bei 301.4°, während ich es zwischen 98.5 und 99.5% bei 301.9° fand. HEYCOCK und NEVILLE meinten, daß der eigentümliche Verlauf der Schmelzkurve bei Tl-reichen Schmelzen auf die Gegenwart von Beimengungen im Tl zurückgeführt werden kann. Das von mir benutzte Tl enthielt aber nicht mehr als 0.1% Eisen, ebenso fand ich im Wismut eine noch geringere Menge Eisen. Es scheint daher die Möglichkeit, den eigentümlichen Verlauf der Schmelzkurve auf die Wirkung von Beimengungen zurückzuführen, ganz ausgeschlossen.

Die Verhältnisse bei der Kristallisation dieser Schmelzen

scheinen wie folgt zu liegen. Die Abkühlungskurven der Legierungen mit 87.5, 88.75 und 90.0% Tl sind denen eines chemisch-homogenen Stoffes sehr ähnlich, die Kristallisationsintervalle sind also hier verschwindend klein, und die Schliffflächen der Reguli sind ganz homogen. Auf der Abkühlungskurve der Legierung mit 92.5% Tl ist die primäre Kristallisation von der sekundären deutlich zu unter-

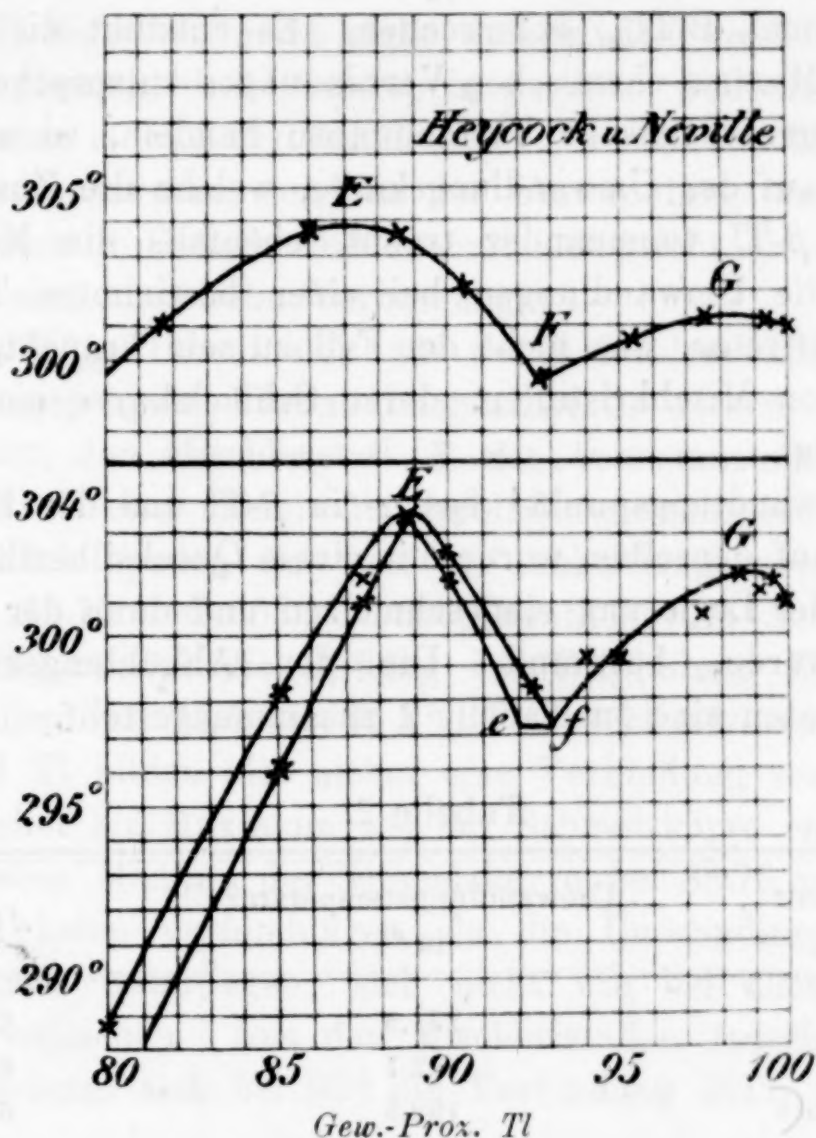


Fig. 2.

scheiden, und auf der Schlifffläche dieses Regulus ist dementsprechend eine primär gebildete Kristallart von einem Eutektikum zu unterscheiden. Schließlich unterscheiden sich die Abkühlungskurven der Legierungen mit mehr als 93% Tl von der des reinen Tl nicht, das Kristallisationsintervall ist also hier wieder so klein, daß es nicht mit Sicherheit bestimmt werden kann, und die Struktur der Reguli ist homogen. Diese Beobachtungen gibt das Diagramm Fig. 2 wieder. Beim Maximum *E* wird das Kristallisationsintervall Null. Den Punkten *e* bei ca. 92% und *f* bei ca. 93%

entsprechen die Zusammensetzungen der beiden gesättigten Mischkristalle, der Horizontalen ef , also eine Mischungslücke. Vom Punkte f an fallen schliesslich die Kurven des Beginnes und des Endes der Kristallisation zusammen.

Die Schmelze mit dem maximalen Schmelzpunkt E enthält 88.75%, während die Formel BiTl_8 auch 88.75% Tl fordert. Das zweite Maximum liegt bei 98.5% Tl und würde einer ganz merkwürdigen Formel, BiTl_{68} , entsprechen. Es entsteht die Frage, ob diese beiden Maxima chemischen Verbindungen entsprechen? Würde es sich hier um chemische Verbindungen handeln, so wäre zu erwarten, dass auf der Umwandlungskurve, welche die Zustandsfelder von α - und β -Tl voneinander trennt, ebenfalls die Maxima, bei denen sich die Umwandlungen bei einer bestimmten Temperatur vollziehen, auftreten, was nicht der Fall zu sein braucht, wenn hier eine Reihe von Mischkristallen, deren Schmelzkurve ein Maximum besitzt, vorliegt.

Der Umwandlungspunkt¹ des α - in β -Tl und der Einfluss von Bi-Zusätzen auf denselben wurde mit einem Quecksilberthermometer, das in 30 g der Legierung eingeschmolzen und dann der Abkühlung überlassen wurde, bestimmt. Die den Abkühlungskurven entnommenen Daten sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Tl-Gehalt in %	Umwandlungstemperatur in °	$\Delta x \frac{dt}{dx}$
100	231.8	67
99.5	202.1	63
99.25	192.5	62
98.5	149	41
97.5	135	40
95	—	—
94	—	—
88.75	47	8
80	—	—
75	92.7	33
70	92.2	33
60	81	16

Aus der Erniedrigung des Umwandlungspunktes des Tl durch Bi-Zusatz berechnet sich die Umwandlungswärme zu 0.89 cal. pro

¹ Z. anorg. Chem. 45, 37; 50, 128.

1 g Tl. Aus den Verhältnissen der Produkte¹ von Kristallisationsdauer mal Abkühlungsgeschwindigkeit zu dem Produkt Umwandlungsdauer mal Abkühlungsgeschwindigkeit berechnet sich bei Annahme der Schmelzwärme des Tl zu 5.12 cal.² die Umwandlungswärme zu 0.85 cal. pro 1 g Tl.

Von 100 bis 97.5% Tl sind die Haltepunkte auf den Abkühlungskurven sehr deutlich zu erkennen, dann konnten bei 95 und 94% Tl dieselben nicht mehr aufgefunden werden, auch wenn 50 g der Legierung bis 0° untersucht wurden. Jedenfalls entspricht dem Maximum *G* auf der Schmelzkurve nicht ein Maximum auf der Umwandlungskurve, sondern die Umwandlungstemperatur fällt mit steigendem Bi-Gehalt, und deshalb entspricht diesem Maximum auch nicht eine chemische Verbindung.

Bei 88.75% Tl fand sich auf der Abkühlungskurve ein nicht deutlich ausgeprägtes Umwandlungsintervall, dessen Existenz dagegen spricht, den Mischkristall *E* mit dem maximalen Schmelzpunkt 303.5 als eine chemische Verbindung anzusprechen.

Schließlich fanden sich auf der Abkühlungskurve der Legierungen mit 75.70 und 60% Tl noch deutliche Umwandlungspunkte, welche vielleicht auf die Bildung der Verbindung BiTl₃ aus den Mischkristallen von 74.6 bis 66.3% Tl zurückzuführen sind.

Bi und Tl bilden also sicher eine Verbindung von der Formel Bi₅Tl₃, welcher ein Maximum auf der Schmelzkurve entspricht, den beiden anderen Maxima der Schmelzkurve bei 88.75 und 98.5% Tl entsprechen keine Verbindungen, da die Umwandlungen, welchen diese Kristalle unterliegen, sich nicht wie bei chemischen Verbindungen vollziehen. Aus den Mischkristallen zwischen 74.6 und 66.3% Tl scheint sich bei 90° die Verbindung BiTl₃ zu bilden.

Herrn Professor G. TAMMANN spreche ich für seinen mir freundlichst gewährten Rat und Beistand meinen herzlichsten Dank aus.

¹ *Z. anorg. Chem.* **43**, 219.

² *Journ. Chem. Soc.* **65**, 31.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Oktober 1906.

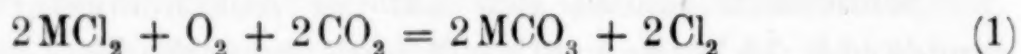
Über die umkehrbare Einwirkung von Sauerstoff auf Chlormagnesium.

Von

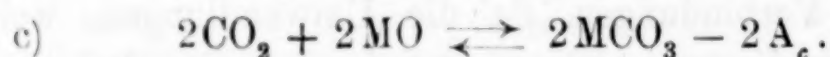
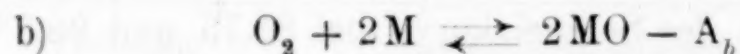
F. HABER und F. FLEISCHMANN.

Mit 1 Figur im Text.

Unsere Versuche knüpfen an Beobachtungen von HABER und TOLLOCZKO¹ an, welche die Einwirkung von Sauerstoff und Kohlensäure auf Erdalkalichloride:



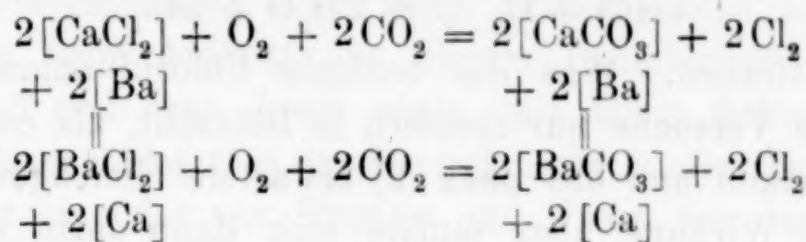
beschrieben haben. Man kann diese Reaktion auffassen als ein Zusammengreifen dreier Dissoziationen:



Die Reaktionsenergie des Vorganges 1 ergibt sich durch Addition von $a + b + c$ zu $2\text{A}_a - \text{A}_b - 2\text{A}_c$. Je nachdem wir das eine oder andere Erdalkalimetall wählen, wird die Reaktionsenergie des Gesamtvorganges und zugleich die der Teilvorgänge a , b , c eine andere sein. Aber es ist zu vermuten, daß beim Übergang vom einen zum anderen Erdalkalimetall die Änderung der Reaktionsenergie sowohl beim Gesamtvorgang als bei den Teilvorgängen annähernd gleich sein wird da Änderung der Wärmetönung. Diese Vermutung gründet sich auf die Erfahrung, daß beim Umsatz fester Stoffe mit festen Stoffen zu festen Stoffen, die wir kurz „feste“ Reaktionen nennen wollen, Wärme und Arbeit annähernd gleich sind, insbesondere wenn die beteiligten Stoffe keine feste Lösungen

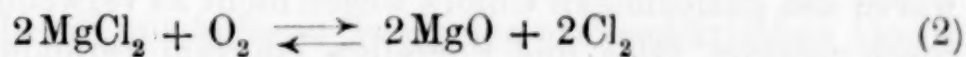
¹ Z. anorg. Chem. 41, 407.

bilden. Denn wir können ja, wie wohl ohne längere Erläuterung ersichtlich ist, den Übergang von einem zum anderen Erdalkalimetall in der Gesamtgleichung wie in den Einzelgleichungen durch feste Reaktionen bewirkt denken. Bezeichnen wir den festen Zustand durch eckige Klammern, so erhalten wir z. B.:



Ähnlich lassen sich die anderen Übergänge von einem Erdalkalimetall zum anderen durch feste Reaktionen formulieren. Aus dem Studium der Werte bei einem der Alkalimetalle lassen sich also diejenigen bei den anderen Alkalimetallen vorhersehen. Voraussetzung dabei ist allerdings, daß keine Störung durch Dazwischenkunft fester Oxychloride oder basischer Karbonate eintritt, was von Fall zu Fall zu prüfen ist.

Wir hielten es aus experimentellen Gründen für das zweckmäßigste, entsprechende Versuche zuerst am Magnesium durchzuführen, fanden aber alsbald, daß die für die Umsetzung nach (1) erforderliche Temperatur so hoch lag, daß der Dissoziationsdruck des Magnesiumkarbonats 1 Atmosphäre überschritt. Unter hohem Druck zu arbeiten wäre sehr mühsam gewesen, bei 1 Atm. Druck aber wirkte die Kohlensäure nur als verdünnendes Gas, indem die Reaktion sich zu



vereinfachte. Die Reaktionsenergie dieses Vorganges ergibt sich durch Addition von $a + b$ zu $2A_a - A_b$.

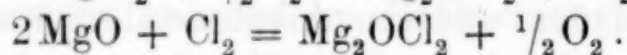
Diesen Gesichtspunkten entsprechend wurde von der Verwendung des Karbonats abgesehen und über Gemische von Magnesiumoxyd und -chlorid Chlor und Sauerstoff im Gemenge mit Stickstoff geleitet.

Die Untersuchung des Vorganges (2) bot zugleich ein technologisches Interesse. Denn diese Reaktion bildet die Grundlage eines Prozesses, den PECHINEY ehemals angegeben und ausgeführt hat, um von der Ammoniaksodafabrikation abfallendes Chlormagnesium nutzbar zu machen. Allerdings besteht keine genaue Übereinstimmung, da PECHINEY absichtlich ein basisches Chlorid benutzte und die Ein-

wirkung von Wasserdampf nicht ausschloß. Die Veränderung, welche die Gegenwart von Wasserdampf auf die Zusammensetzung der gasförmigen Phase zu üben vermag, läßt sich leicht übersehen, insofern Chlor und Sauerstoff, wenn sie bei hoher Temperatur mit Wasserdampf zusammentreten, das wohlbekannte Gleichgewicht



herzustellen streben. Was das basische Chlorid anlangt, so kam es für unsere Versuche nur insofern in Betracht, als es etwa unabsichtlich entstand und das nach (2) erwartete Gleichgewicht veränderte. Seine Wirkung aber mußte sich dann darin aussprechen, daß wir für die Gleichgewichtskonstante nach (2) verschiedene Werte fanden, je nachdem wir von Chlorid und Sauerstoff oder von Oxyd und Chlor ausgingen, entsprechend den verschiedenen Gleichungen



Fanden wir aber von beiden Seiten dieselbe Gleichgewichtskonstante, so war das Oxychlorid entweder nicht zugegen oder ohne Einfluß¹.

Die Ausführung der Gleichgewichtsbestimmungen war schwierig, weil alle Kautschukverbindungen des Chlors wegen vermieden und bei vollkommenem Ausschuß von Feuchtigkeit gearbeitet werden mußte. Als besonders störende Erscheinung ergab sich, daß das wasserfreie Magnesiumchlorid- und Oxydgemenge bei der Erhitzung im gemischten Chlor- und Sauerstoffstrom alle verfügbaren Gefäßmaterialien angriff, mit denen es in Berührung gebracht wurde. Metalle waren des gasförmigen Chlors wegen nicht zu verwenden. Quarz wurde rasch zerstört, Glas und Porzellan langsam verändert. Verschiedene Porzellanrohre zeigten sich verschieden widerstandsfähig. Während manche ein erhebliches Destillat von Aluminiumchlorid — offenbar aus der doppelten Umsetzung von Aluminiumsilikat und Magnesium-

¹ Es läßt sich das leicht an der Hand der Theorie weiter entwickeln. Die drei Gleichungen:

$$\text{a) } 2\text{MgO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{Mg}_2\text{OCl}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2, \quad K = \frac{p_{\text{O}_2}^{1/2}(\text{a})}{p_{\text{Cl}_2}(\text{a})}$$

$$\text{b) } \text{Mg}_2\text{OCl}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{MgCl}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2, \quad K' = \frac{p_{\text{O}_2}^{1/2}(\text{b})}{p_{\text{Cl}_2}(\text{b})}$$

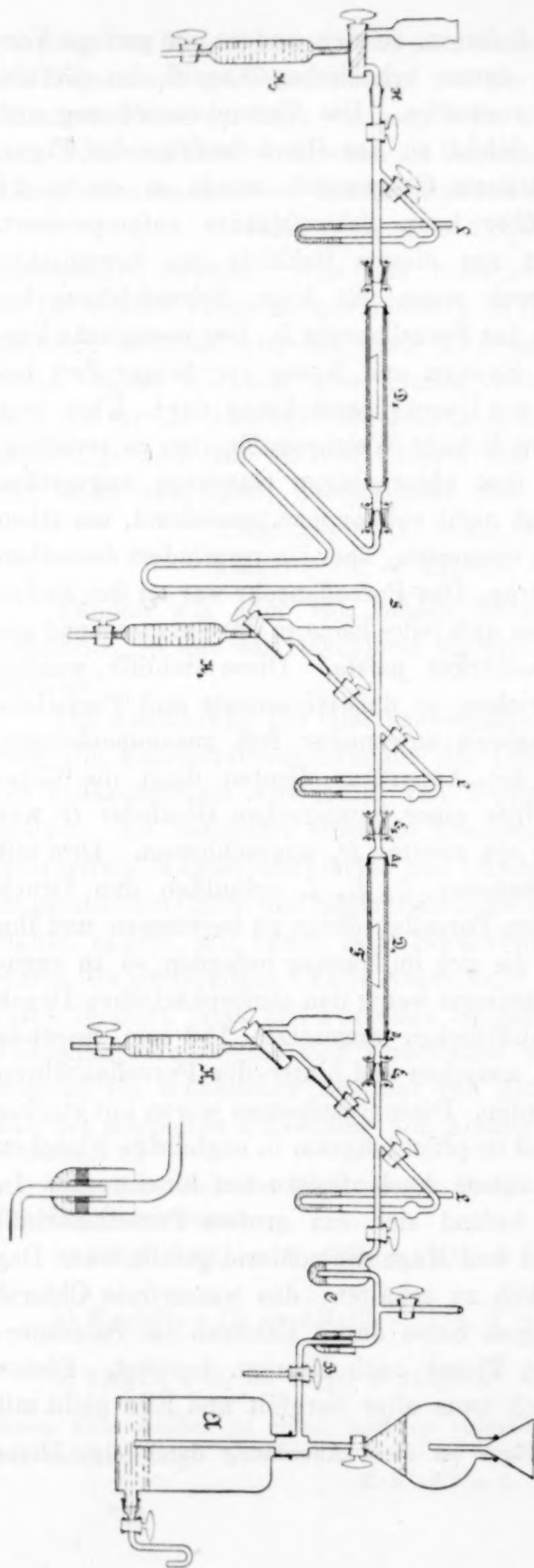
$$\text{c) } 2\text{MgCl}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{MgO} + 2\text{Cl}_2, \quad K'' = \frac{p_{\text{Cl}_2}^2(\text{c})}{p_{\text{O}_2}(\text{c})}$$

lassen sich nämlich zu einem isotherm reversiblen Zyklus verbunden denken, aus welchem folgt:

$$K \cdot K' \cdot K'' = 1.$$

chlorid hervorgegangen — lieferten, zeigten andere nur geringe Veränderung. Versuche, bei denen erheblicher Angriff des Gefäßmaterials eintrat, wurden verworfen. Die Versuchsanordnung und Arbeitsweise versteht sich leicht an der Hand beifolgender Figur. Das zur Verwendung bestimmte Gasgemisch wurde in einem 2 l fassenden Glasgasometer über konz. Schwefelsäure aufgespeichert. Es passierte beim Austritt aus diesem Behälter den beweglichen Verschluss *B* und trat durch einen mit konz. Schwefelsäure beschickten Blasenähler *C* in das Porzellanrohr *D*. Der bewegliche Verschluss stellt eine der von ENGLER und NASSE vor langer Zeit beschriebenen Verbindungen mit Quecksilberdichtung dar¹. Über dem Quecksilber befand sich eine Schicht Weichparaffin, um zu verhüten, daß das Quecksilber von dem chlorhaltigen Gasstrom angegriffen wurde. Diese Maßnahme ist nicht vollkommen zureichend, um einen Angriff des Quecksilbers zu vermeiden, aber sie vermindert denselben auf einen sehr geringen Betrag. Das Porzellanrohr war an den Enden *d*₁ *d*₂ konisch angeschliffen, so daß jedes Ende in das entsprechend geschliffene Ende eines Glasstückes paßte. Diese Schliffe wurden noch mit Wasserglas verstrichen, so daß Glasansatz und Porzellanrohr völlig dicht, aber zugleich untrennbar fest zusammenhingen. Zum Auseinandernehmen der Apparatur dienten dann die Glaschliffe *E*₁ und *E*₂. Mit Hilfe einer KUNDTschen Glasfeder *G* war an das erste Porzellanrohr ein zweites *D*₂ angeschlossen. Drei mit Schwefelsäure gefüllte Manometer *L*, *L*, *L* erlaubten den Druck vor, zwischen und hinter den Porzellanröhren zu bestimmen und ihn mit Hilfe von Glashähnen, die sich im Gasweg befanden, so zu regulieren, daß er überall nur äußerst wenig den atmosphärischen Druck übertraf. Durch mit Schliffstücken angesetzte 150 ccm fassende Gaspipetten *K* konnten vor, zwischen und hinter den Porzellanröhren Gasproben abgenommen werden. Diese Gaspipetten waren mit starker Jodkaliumlösung gefüllt und tropften langsam in enghalsige Flaschen aus, in welche ihre lange untere Auslaufspitze tief hineinragte. In jedem der Porzellanrohre befand sich ein großes Porzellanschiff, welches mit Magnesiumoxyd und Magnesiumchlorid gefüllt war. Das Oxyd war leicht rein käuflich zu erhalten, das wasserfreie Chlorid wurde aus dem wasserhaltigen Salze durch Erhitzen im Salzsäurestrom in einem ROSESchen Tiegel nach HEMPEL bereitet. Dieses wasserfreie Chlorid liefs sich trotz aller Sorgfalt und Eile nicht mit

¹ Rechts unten in der Figur ist diese Anordnung durch eine kleine Sonderskizze verdeutlicht.



dem Oxyd mischen und im Schiffchen in die Rohre bringen, ohne etwas Feuchtigkeit anzuziehen. Deshalb wurde vor dem Beginn des Versuches, während und nachdem beide Öfen auf die Versuchstemperatur gebracht wurden, ein rascher Strom mit Schwefelsäure getrockneten, zuvor über glühendem Kupfer gereinigten Stickstoffes durchgeschickt, um alle Feuchtigkeit zu entfernen. Darnach wurde das Versuchsgas durch den Apparat geleitet und zwar in sehr langsamem Strome. Die austretenden Gase bestanden zunächst natürlich wesentlich aus Stickstoff. Nachdem derselbe verdrängt war, wurde die Gaspipette K_3 an den Schliff H gesetzt und die Gase gesammelt. Gleichzeitig wurde vor dem ersten Rohre D_1 mit dem Abziehen einer Probe begonnen. Auf die Entnahme der Gasprobe in der Mitte wurde bei den im folgenden angeführten Versuchen verzichtet, nachdem

vorangehende Versuche gelehrt hatten, daß im allgemeinen im ersten Rohr das Gleichgewicht noch nicht erreicht war. Die Geschwindigkeit der Gase mußte sehr klein gewählt werden, ca. 18 ccm pro Stunde, wodurch die Versuchsdauer sehr lang wurde. Unter diesen Umständen war die Konstanz der Temperatur in den beiden elektrischen Öfen, die mit Hilfe von Thermo-
elementen dauernd kontrolliert wurde, nur dadurch zu erreichen, daß eine große sonst nicht benutzte Akkumulatorenbatterie als Stromquelle verfügbar war. Der Versuch wurde abgebrochen, wenn etwa 120 ccm Gas in der Gaspipette K_3 aufgefangen waren. Dann wurde diese Pipette mit starker Jodkaliumlösung und darnach mit Wasser aus dem oberen Trichter durchgespült, so daß zunächst alles etwa im Gasraume noch vorhandene Chlor absorbiert und danach alles Jod aus der Pipette entfernt wurde. Dann wurde das Jod mit $n/10$ Thiosulfatlösung titriert und der Gasinhalt der Pipette in eine geteilte BUNTESche Bürette übergeführt, gemessen und der Sauerstoff in bekannter Art volumetrisch bestimmt. Aus diesen Daten ließen sich zunächst die Volumina von Chlor, Sauerstoff und Stickstoff, die das in die Pipette K_3 eingetretene Versuchsgas zusammensetzten (bezogen auf 0° und 760 mm), berechnen. Mit Hilfe der Kenntnis des Barometerstandes konnten dann die Partialdrucke dieser drei Gase angegeben werden, deren Summe dem Gesamtdrucke, also dem Barometerstande, plus dem äußerst kleinen Überdrucke im Rohr D_2 gleich sein mußte. Entsprechend wurde bei der Analyse des Anfangsgases verfahren. Daß bei diesen Rechnungen Chlorgas gleich Sauerstoff und Stickstoff als ideales Gas behandelt wird, verursacht keinerlei Fehler, da die aus den Partialdrucken berechneten Gleichgewichtskonstanten sich auf hohe Temperaturen beziehen, bei denen Chlor nicht mehr wesentlich von dem Gesetz $p v = R T$ abweicht.

Man kann sich ein Urteil über die Genauigkeit der Versuche verschaffen, indem man die Analysen des Anfangs- und Endgases vergleicht, die wir durch die Indices a und e kennzeichnen wollen.

Für jedes Kubikzentimeter Chlor, das bei der Reaktion auftritt (oder verschwindet), muß $1/2$ ccm Sauerstoff verschwinden (oder auftreten). Die Beziehung würde nicht genau gelten, wenn wir sie auf volumetrische Chlor- und Sauerstoffbestimmungen bei gewöhnlicher Temperatur gründeten, weil das Chlor, wenn sein Partialdruck erheblich ist, bei gewöhnlicher Temperatur vom Verhalten des

idealen Gases merklich abweicht. Bei unserem analytischen Verfahren und der daran geknüpften Berechnung der Volumina entsteht eine solche Ungenauigkeit nicht. Mit Vernachlässigung des sehr kleinen Druckunterschiedes vor und hinter der Apparatur müßte also sein:

$$p_{\text{Cl}_2(a)} - p_{\text{Cl}_2(e)} \cdot \frac{p_{\text{N}_2(a)}}{p_{\text{N}_2(e)}} = 2 \left(p_{\text{O}_2(e)} \cdot \frac{p_{\text{N}_2(a)}}{p_{\text{N}_2(e)}} - p_{\text{O}_2(a)} \right).$$

Diese Gleichung wird von keinem der fünf Versuche, die im folgenden mitgeteilt sind, genau erfüllt. Zur Beurteilung der Ungenauigkeit kann man von den sechs Werten, die in der Gleichung auftreten, einen als unbekannt nehmen, ihn aus den fünf anderen berechnen und die Berechnung mit dem experimentellen Ergebnis vergleichen. Führt man dies für die drei Bestandteile des Endgases einzeln der Reihe nach durch, so sollte man einen systematischen Fehler erkennen, der z. B. in vorzeitigem Beginn der Gas- aufsammlung, ehe das Versuchsgas den Stickstoff aus dem Apparat genügend verdrängt hat, oder in einem Verlust an Chlor durch Übergang dieses Gases an das Paraffin und Quecksilber der beweglichen Verbindungen bestehen könnte. Die Zahlen weisen aber auf einen solchen Fehler nicht hin. Am besten erscheint es, die Ungenauigkeit als Abweichung im Partialdruck des Endstickstoffs auszudrücken, weil ihr Wert dann bei den einzelnen gleich sorgfältig ausgeführten Versuchen annähernd gleiche GröÙe annimmt und weil im Stickstoffwerte, der indirekt (aus der Differenz) ermittelt ist, die Fehler der direkten Bestimmungen der anderen Gase sich vereinigen. Die Partialdruckabweichungen beim Endstickstoff betragen, wenn sämtliche drei Bestandteile im Anfangsgas und wenn im Endgas Chlor und Sauerstoff als richtig bestimmt angenommen werden nach der stöchiometrischen Gleichung:

Nummer des Versuches .	1	2	3	4	5
Fehler d. Partialdr. in Atm.	+ 0.05	— 0.03	— 0.07	— 0.05	+ 0.03.

Die Versuche 1, 2 und 3 einerseits, die Versuche 4 und 5 andererseits sind bei derselben Temperatur gemacht und liefern untereinander übereinstimmende Werte der Gleichgewichtskonstante. Darnach ist zu schließen, daß die stöchiometrische Abweichung des Anfangs- und Endgases nicht durch fehlerhafte Analyse des Endgases bedingt ist, sondern daß dessen Zusammensetzung richtig ermittelt ist.

Es wurden Versuche bei 862, 675, 616, 586 und 438° C gemacht. Als Gleichgewichtskonstante wurde entsprechend der Gleichung



die Größe

$$K_p = \frac{p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

berechnet. Der Index p bei der Gleichgewichtskonstante erinnert daran, daß nicht das Verhältnis der Konzentrationen, sondern der Partialdrucke als Gleichgewichtskonstante aufgefaßt ist.

Die Gleichgewichtskonstante bei 862° C ergab sich von sehr chlorreichem und sauerstoffarmem Gas ausgehend zu 0.29 und umgekehrt von sehr chlorarmem und sauerstoffreichem Gas aus zu 0.25. Die Übereinstimmung erscheint recht gut, die Zahlen beanspruchen aber kaum eine Bedeutung, da Magnesiumchlorid bei dieser Temperatur bereits wegdestilliert, so daß sich das Gleichgewicht in einem kälteren Gebiet des Ofens über dem dort kondensierten Sublimat eingestellt haben dürfte. Bei 438° C erfolgte der Umsatz zu langsam, um das Gleichgewicht erreichen zu können. Die Versuche bei 616° C wurden mit einer Sorte Porzellanröhren angestellt, die zu starker Aluminiumchloridbildung Anlaß gab und lieferten weit auseinandergehende Konstanten. Bei den beiden übrig bleibenden Temperaturen fand sich

Versuchs-Nr.	Anfangsgas			Endgas			K_p $\left(\frac{p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{O}_2}^{1/2}} \right)$	° C
	p_{Cl_2}	p_{O_2}	$\frac{p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{O}_2}}$	p_{Cl_2}	p_{O_2}	$\frac{p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{O}_2}}$		
1	0.70	0.06	11.66	0.60	0.11	5.45	0.30	675
2	0.48	0.11	4.36	0.54	0.08	6.75	0.23	675
3	0.17	0.16	1.06	0.39	0.04	9.75	0.24	675
4	0.18	0.11	1.63	0.39	0.03	13.0	0.18	586
5	0.70	0.06	11.66	0.65	0.08	8.12	0.18	586

Nehmen wir für 675° C den Wert 0.25, so folgt mit dem Wert 0.18 für 586° C die Wärmetönung Q bei konstantem Druck für die Mitteltemperatur von 630° C nach VAN'T HOFFS bekannter Gleichung:

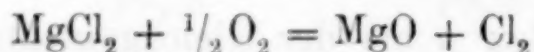
$$\ln \frac{0.18}{0.25} = \frac{Q}{2} \left(\frac{1}{859} - \frac{1}{948} \right)$$

$$Q = - 5736 \text{ g} \cdot \text{cal.}$$

Der thermochemische Wert für die Reaktionswärme bei Zimmertemperatur beträgt nach BERTHELOT

$$Q = - 7800 \text{ g} \cdot \text{cal.}$$

Die Übereinstimmung wird besser, wenn man beachtet, daß die Wärmetönung der betrachteten Reaktion



mit steigender Temperatur unzweifelhaft abnimmt. Es liegt dies an den spez. Wärmen der beteiligten Stoffe. Wir setzen an der Hand des KOPPSchen Gesetzes den Anteil, den die spez. Wärme des Magnesiums an der spez. Wärme von MgO und MgCl₂ nimmt, gleich und kennzeichnen die spez. Wärme fester Stoffe dadurch, daß wir eckige Klammern benutzen. Dann ist die spezifische Wärme der beim Umsatz verschwindenden Stoffe

$$C_{[\text{Cl}_2]} + \frac{1}{2} C_{\text{O}_2}.$$

Die spez. Wärme der beim Umsatz entstehenden Stoffe ist:

$$C_{[\text{O}]} + C_{\text{Cl}_2}.$$

Die Differenz beider ergibt sich:

$$(C_{[\text{Cl}_2]} - C_{\text{Cl}_2}) - (C_{[\text{O}]} - \frac{1}{2} C_{\text{O}_2}) = 3.7$$

indem wir setzen:

$$\begin{aligned} C_{[\text{Cl}_2]} &= 12.8 \text{ nach KOPP} \\ C_{\text{Cl}_2} &= 8.58 \text{ „ REGNAULT}^1 \\ C_{[\text{O}]} &= 4.0 \text{ „ KOPP} \\ \frac{1}{2} C_{\text{O}_2} &= 3.48 \text{ „ REGNAULT}^1. \end{aligned}$$

Nun ist aber nach KIRCHHOFF

$$\frac{Q_T - Q_{T'}}{T - T'} = (C_{[\text{Cl}_2]} - C_{\text{Cl}_2}) - (C_{[\text{O}]} - \frac{1}{2} C_{\text{O}_2}) = 3.7.$$

Setzen wir

$$\begin{aligned} Q_{18} &= - 7800 \\ T &= 291^\circ \text{ abs.} \\ T' &= 903^\circ \text{ abs.,} \end{aligned}$$

¹ Entnommen aus HABER, Thermodynamik technischer Gasreaktionen, Seite 198.

so folgt für die Wärmetönung bei 630° C

$$Q_{630} = -5540 \text{ g} \cdot \text{cal}$$

in Übereinstimmung mit der Beobachtung.

Es ist nun im Sinne der Eingangsüberlegungen von Interesse, die Abhängigkeit des Gleichgewichtes von der Temperatur für ein größeres Temperaturbereich anzugeben.

Eine vielfach erprobte Näherung zur Berechnung des Dissoziationsdruckes p als Funktion der absoluten Temperatur lautet¹:

$$0 = Q - RT \ln p + 32 T.$$

Hier ist Q diejenige Wärme, welche frei wird, wenn die Verbindung dissoziiert. Wenden wir diese Formel einmal auf Magnesiumchlorid an und ein anderes Mal auf Magnesiumoxyd, wobei wir sie im zweiten Fall auf $\frac{1}{2}$ Mol O_2 , oder anders ausgedrückt, auf 1 MgO beziehen wollen, und subtrahieren wir dann den zweiten Ausdruck vom ersten, so erhalten wir

$$0 = Q_{(MgCl_2)} - Q_{(MgO)} - RT \ln \frac{p_{Cl_2}}{p_{O_2}^{1/2}} + (32 - 16) T.$$

Da $Q_{(MgCl_2)}$ und $Q_{(MgO)}$ hier nicht die Bildungs-, sondern die Zerfallswärmen der als Indizes beigefügten Stoffe bedeutet, so ist $Q_{(MgCl_2)} - Q_{(MgO)}$ eine negative Zahl und wir erhalten

$$0 = -7800 - RT \ln \frac{p_{Cl_2}}{p_{O_2}^{1/2}} + 16 T$$

oder

$$\log \frac{p_{Cl_2}}{p_{O_2}^{1/2}} = -\frac{1710}{T} + 3.5.^2$$

¹ Siehe HABER, Thermodynamik techn. Gasreaktionen, S. 71—83.

² Neuerdings hat NERNST im vierten Abschnitt seiner Abhandlung über die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen (*Göttinger Nachrichten* 1906, Heft 1) einen neuen Näherungsausdruck für die Berechnung von Dissoziationsdrücken aus Dissoziationswärmen und Dissoziationstemperaturen angegeben. Wendet man diesen Ausdruck auf unseren Fall an, so berechnet sich:

$$\log \frac{p_{Cl_2}}{p_{O_2}^{1/2}} = -\frac{1710}{T} + 0.875 \log T + 1.6.$$

Man sieht leicht, daß diese Formel für $T < 150$ geringere für $T > 150$ aber größere Werte für den Logarithmus der Gleichgewichtskonstante ergibt, als der oben im Texte entwickelte Ausdruck. Das läßt sich auch sofort aus den numerischen Werten ablesen, die NERNST auf Seite 31 seiner Abhandlung

Für 675°C ($i.e. 948^{\circ}\text{abs.}$) und 586°C ($i.e. 859^{\circ}\text{abs.}$) ergibt das

$$\frac{p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{O}_2}^{1/2}} = 50 \text{ bzw. } 32.4,$$

während die beobachteten Werte

$$\frac{p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{O}_2}^{1/2}} = 0.25 \text{ bzw. } 0.18$$

sind. Die Näherung erweist sich also als völlig unzureichend. Dies ist nicht anders zu erwarten, da die Näherung voraussetzt, daß die Wärmetönung unabhängig von der Temperatur ist, während wir zuvor sahen, daß eine erhebliche Abhängigkeit und damit ein wesentlicher Einfluß der spez. Wärmen in diesem Falle besteht.

Nimmt man an, daß der Unterschied der spez. Wärme verschwindender und entstehender Stoffe bei allen Temperaturen den zuvor näherungsweise gefundenen Wert 3.7 hat, so erhält man für die Wärmetönung

$$Q_T = -8900 + 3.7 T$$

und für das Gleichgewicht

$$0 = -8900 - 3.7 T \ln T + R T \ln \frac{p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{O}_2}^{1/2}} + \text{konst. } T$$

oder

$$\log \frac{p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{O}_2}^{1/2}} = -\frac{1950}{T} - 1.87 \log T + \frac{\text{konst.}}{4.56}.$$

Setzt man hier die gefundenen Gleichgewichtskonstanten und die zugehörigen Temperaturen, so folgt

$$\text{konst.} = 32.$$

für die Quotienten aus Dissoziationswärme und Dissoziationstemperatur beim Dissoziationsdruck von 1 Atm. angibt. Da im vorliegenden Falle schon die ältere Näherung zu große Werte liefert, so gilt dies von der NERNSTschen Näherung erst recht. Die Wärmetönung müßte um etwa 10000 g cal. größer negativ sein, wenn die eine oder die andere Näherung erträglich stimmen sollte. Eine solche Abweichung der Wärmetönung ist aber mit den Gleichgewichtsbestimmungen unvereinbar. Bei beiläufiger mündlicher Besprechung des Gegenstandes wies Herr NERNST darauf hin, daß seine Näherungsformel vielleicht darum den Beobachtungen nicht genüge, weil hier wo es sich um eine Differenz zweier Dissoziationen mit annähernd gleicher Wärmetönung handelt, der Einfluß der Veränderlichkeit der spezifischen Wärmen mit der Temperatur nicht mehr vernachlässigt werden kann. Diesem Einfluß trägt seine Näherungsformel nicht Rechnung. (Zusatz zur Korrektur.)

Mit Hilfe dieser Beziehung wird man vorläufig die Gleichgewichte als Temperaturfunktion angeben können. Sobald genauere Werte für die spez. Wärmen der an der Reaktion beteiligten Stoffe bekannt und damit die Glieder σ_p' und σ'' in der allgemein gültigen Gleichung (siehe HABER l. c.)

$$0 = Q_0 - \sigma_p' T \ln T - \sigma'' T^2 - RT \ln K_p + \text{konst. } T$$

sicherer angebar sein werden, wird auf diesen Gegenstand zurückzukommen sein.

Vorläufig begnügen wir uns mit der Feststellung, daß das Gleichgewicht der Reaktion



entsprechend dem Ausdruck:

$$\log^{10} K_p = - \frac{1950}{T} - 1.87 \log^{10} T + 7.01$$

gefunden worden ist.

Karlsruhe, Chem. Techn. Laboratorium der techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. September 1906.

Über die Chromate des Nickels.

Von

MAX GRÖGER.

Die Untersuchung der aus Manganosalzlösungen¹ durch Alkalichromate gefällten Niederschläge hat mit Gewissheit ergeben, daß diese, je nach den Umständen, einen mehr oder weniger großen Teil des Mangans in höherer Oxydationsstufe enthalten. Auch in einigen aus Kobaltosalzen² unter bestimmten Bedingungen gefällten Chromaten wurden kleine Mengen des Kobalts in höherer Oxydationsstufe vorgefunden. Zur Erklärung dieses Verhaltens wurde die Fähigkeit des Chromtrioxyds sowohl als Säureanhydrid, als auch als Oxydationsmittel auf die niederen Oxyde von Mangan und Kobalt zu wirken, herangezogen und für den Fällungsvorgang die Ausbildung von Gleichgewichten, welche den Symbolen:



und



entsprechen, als wahrscheinlich angenommen. Demnach war zu erwarten, daß auch bei der Fällung der Nickelsalze mit Alkalichromaten Niederschläge entstehen, welche einen Teil des Nickels in höherer Oxydationsstufe enthalten. Um die Berechtigung dieser Erwartung zu prüfen, wurden die nachstehend beschriebenen Versuche angestellt.

Äquivalentnormale Lösungen von Nickelochlorid und Alkalichromaten wurden einmal im Volumverhältnis 2:1, eine zweites Mal im Volumverhältnis 1:2 zusammengebracht und die Mischung bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen.

¹ *Z. anorg. Chem.* **44** (1905), 453.

² *Z. anorg. Chem.* **49** (1906), 195.

Durch Natriumchromat entstehen dabei allmählich dunkler werdende rotbraune Niederschläge, die bei mikroskopischer Prüfung alle das gleiche Aussehen zeigen: rundliche durchsichtige Körnchen.

Kaliumchromat gibt zunächst Niederschläge von gleicher Färbung und derselben mikroskopischen Beschaffenheit. Bei Anwendung eines Überschusses von Kaliumchromat wird der Niederschlag nach längerer Berührung mit der Mutterlauge gelber und zeigt dann unter dem Mikroskop neben braunen Körnchen auch gelbe Kristallnadeln.

Aus der Mischung von Ammoniumchromat- und Nickelochloridlösung scheiden sich an der Gefäßwand ganz allmählich dunkel rotbraune, in dicker Schicht fast schwarz erscheinende Krusten aus. Vollständige Ausfällung des Nickels erfolgt nur durch überschüssiges Kaliumchromat.

Die Niederschläge wurden nach Abtrennung der Mutterlauge mit möglichst wenig kaltem Wasser eben chloridfrei gewaschen und dann bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft trocknen gelassen. Es wurden erhalten:

Niederschlag a) aus 1 Vol. n. NiCl_2 u. 2 Vol. n. Na_2CrO_4 nach 7 Tagen,

„	b)	„	2	„	„	1	„	„	„	7	„
„	c)	„	2	„	„	1	„	„	„	70	„
„	d)	„	1	„	„	2	„	n. K_2CrO_4	„	7	„
„	e)	„	2	„	„	1	„	„	„	7	„
„	f)	„	2	„	„	1	„	„	„	70	„
„	g)	„	1	„	„	2	„	n. $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$	„	70	„
„	h)	„	2	„	„	1	„	„	„	70	„

Lufttrocken geworden zeigten die mit Natrium- oder Kaliumchromat erzeugten Niederschläge eine hellere, die mit Ammoniumchromat erhaltenen eine dunklere rotbraune Färbung. Die Analyse¹ der Niederschläge ergab:

	Prozente					Atomverhältnis				
	Ni	Na	K	NH_4	Cr	Ni	: Na	: K	: NH_4	: Cr
für a)	36.19	0.82	—	—	13.35	1	0.058	—	—	0.415
b)	33.04	3.34	—	—	17.26	1	0.254	—	—	0.589
c)	35.00	1.32	—	—	14.84	1	0.096	—	—	0.478
d)	29.54	—	7.24	—	19.46	1	—	0.366	—	0.742
e)	29.81	—	6.58	—	19.89	1	—	0.329	—	0.751
f)	32.84	—	4.48	—	17.36	1	—	0.206	—	0.595
g)	26.76	—	—	7.55	26.11	1	—	—	0.916	1.099
h)	35.81	—	—	1.24	14.76	1	—	—	0.122	0.463

¹ Sämtliche Beleganalysen wurden nach den schon in *Z. anorg. Chem.* 49 (1906), 205 beschriebenen Methoden ausgeführt, mit der einzigen Ab-

Daraus ist ersichtlich, daß alle Niederschläge basische Chromate sind, die nicht nur Nickel, sondern auch das Alkalimetall, dessen Chromat zur Fällung verwendet wurde, in nach Umständen wechselnden Mengen gebunden enthalten. Der Vergleich der Zusammensetzung der Niederschläge, die nur eine Woche mit jenen, die zehnmal so lang mit der Mutterlauge in Berührung geblieben waren, zeigt, daß diese sich hierdurch allmählich ändert, die Niederschläge werden basischer und zugleich alkaliärmer. Die untersuchten Niederschläge sind demnach wahrscheinlich Gemische verschiedener basischer Chromate. Von der Aufstellung bestimmter Formeln für dieselben ist deshalb abzusehen.

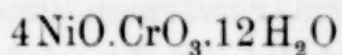
Beim Glühen hinterlassen die durch Natrium- oder Kaliumchromat gefällten Niederschläge einen Rückstand, aus welchem durch Wasser das gesamte Alkali als Chromat ausgezogen werden kann. Im Auszug überwiegt bei ersteren das Monochromat, bei letzteren das Bichromat des Alkalimetalles. Der wasserunlösliche Teil des Glührückstandes (NiO und Cr_2O_3) ist ein dunkelgraugrünes Pulver. Der Glührückstand der ammoniumhaltigen Niederschläge gibt an Wasser nichts Lösliches ab, bei raschem Erhitzen der ammoniumreicheren tritt Verstäubung ein (Entwicklung von N und H_2O).

In Berührung mit Wasser unterliegen alle diese Chromate der Hydrolyse, saure Chromate des Nickels und der Alkalimetalle gehen in Lösung, stärker basische Chromate bleiben als Rückstand. Zwei Niederschläge i) und k) aus gleichen Volumen (100 ccm) der äquivalentnormalen Lösungen von Nickelochlorid und Natriumchromat, bzw. Kaliumchromat in der Kochhitze gefällt, wurden mehrere Tage hindurch mit stets erneuten Mengen heißen Wassers (im ganzen 10 l) durch Dekantation ausgewaschen und dann abfiltriert. Die durch lösliche Chromate bedingte Gelbfärbung der aufeinanderfolgenden Abgüsse nahm anfangs rasch, dann immer langsamer und langsamer ab, völlige Farblosigkeit wurde nicht erreicht. Die Niederschläge waren durch diese Behandlung alkalifrei geworden. Lufttrocken hatten sie eine ockerbraune Farbe. Die Analyse ergab:

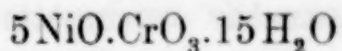
	Prozente		Atomverhältnis	
	Ni	Cr	Ni	: Cr
für i)	39.24	8.01	1	0.229
k)	37.59	7.97	1	0.238

weichung, daß das Nickel nicht wie Kobalt als Metall, sondern als Oxydul zur Wägung kam.

Es sind basische Nickelchromate. Ihre Zusammensetzung liegt zwischen den durch die Formeln:



und



gegebenen Grenzen.

Nun wurde untersucht, ob die Annahme zulässig ist, daß diese basischen Chromate einen Teil des Nickels in höherer Oxydationsstufe enthalten. Behandlung der Präparate mit sehr verdünnter kalter Schwefelsäure, welche bei den analog dargestellten Chromaten von Mangan und Kobalt die Gegenwart einer höheren Oxydationsstufe durch die Bildung eines unlöslichen braunschwarzen Rückstandes erkennen liefs, führt hier nicht zum Ziel, da auch die höheren Oxyde des Nickels in verdünnter Schwefelsäure unter Sauerstoffentwicklung klar löslich sind. Keines der basischen Nickelchromate hinterläßt bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure einen unlöslichen Rückstand.

Für die stark basischen Chromate von Mangan und Kobalt wurde der Nachweis geführt, daß sie mehr wirksamen Sauerstoff enthalten als die dem Chromgehalt der Verbindungen entsprechende Menge Chromtrioxyd. Es muß somit darin ein Teil des Mangans oder Kobalts in höherer Oxydationsstufe vorhanden sein. Deshalb wurde auch für vorliegende Nickelchromate der Gehalt an wirksamen Sauerstoff direkt bestimmt und mit dem aus dem Chromgehalt durch Multiplikation mit dem Faktor 0.4607 berechneten verglichen. Es ergab sich:

	w. O in a	b	c	d	e	f	g	h	i	k
Direkt bestimmt	6.18	7.98	6.88	9.00	9.18	8.05	12.03	6.82	3.72	3.70
Berechnet	6.15	7.95	6.84	8.97	9.16	8.00	12.03	6.80	3.69	3.67

Für die Annahme eines höheren Nickeloxys in den untersuchten Niederschlägen liegt demnach kein Grund vor.

Daß aus normalen Nickelsalzen und Chromaten basische Chromate sich bilden, hat seinen Grund wieder darin, daß Nickelmonochromat nur bei gleichzeitiger Gegenwart freier Chromsäure in Lösung bleiben kann. Eine Lösung, welche bei gewöhnlicher Temperatur durch andauerndes Schütteln von alkalifreiem basischem Nickelkarbonat (aus Chloridlösung durch überschüssiges Ammoniumkarbonat gefällt und mit kaltem Wasser gewaschen) mit etwas weniger als der äquivalenten Menge Normalchromsäurelösung und darauf-

folgender Filtration dargestellt worden war, enthielt Nickel und Chrom im Molekularverhältnis $\text{NiO}:\text{CrO}_3 = 1:1.193$. Diese grünlich-gelbbraune Lösung schied beim Erwärmen einen ockerbraunen Niederschlag aus, der beim Erkalten nicht wieder ganz in Lösung ging. Auch bei niedriger Temperatur verdunsten gelassen hinterliefs sie einen rotbraunen Rückstand, der in Wasser nicht mehr vollständig löslich war.

Die bei der mikroskopischen Prüfung der Präparate gemachte Wahrnehmung, dafs nur in dem aus Kaliumchromatüberschuß gefällten Niederschlag d) neben den kleinen rundlichen Körnchen, welche auch alle übrigen Niederschläge enthielten, einzelne Kristalle vorkamen, liefs erwarten, dafs bei Anwendung konzentrierterer Lösungen des Kaliumchromats ein einheitliches kristallisiertes Doppelchromat sich gewinnen lasse. Deshalb wurde in dreifachnormale Kaliumchromatlösung das halbe Volum normaler Nickelochloridlösung unter Umrühren eintropfen gelassen. Es entstand zunächst ein rotbrauner voluminöser Niederschlag, allmählich aber wurde dieser unter der Mutterlauge gelb und kristallinisch. Bei fortlaufender mikroskopischer Beobachtung zeigte sich, dafs die kleinen braunen Körnchen, die im Niederschlag kurz nach der Fällung in überwiegender Menge vorhanden waren, allmählich verschwanden und an ihre Stelle durchsichtige gelbe Kristallnadeln und büschelige Aggregate solcher traten. Nach einer Woche war die Umwandlung beendet. Der Niederschlag wurde hierauf auf gehärtetem Filter vor der Pumpe abfiltriert und abgesaugt und, ohne ihn auszuwaschen, auf poröser Tonplatte von der anhaftenden Mutterlauge tunlichst befreit. Lufttrocken geworden hatte der Niederschlag eine eigelbe Farbe. Seine Analyse ergab:

	Prozente	Molekularverhältnis
NiO	17.94	1
K ₂ O	23.68	1.046
CrO ₃	48.52	2.019
KCl	0.57	0.032
H ₂ O (a. d. Diff.)	9.29	2.148

Die Mutterlauge war nickelfrei und enthielt neben Kaliumchlorid nur Kaliummonochromat und zwar kamen darin auf 0.032 Mol. KCl, 0.064 Mol. K₂O und 0.064 Mol. CrO₃. Somit berechnet sich für den von Mutterlauge freien Niederschlag das Molekularverhältnis:

$$\text{NiO}:\text{K}_2\text{O}:\text{CrO}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:0.982:1.955:2.148,$$

welches einem normalen Nickelkaliumchromat von der Formel

$\text{NiCrO}_4 \cdot \text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entspricht, welches bisher noch nicht beobachtet worden ist.

Dieses Salz ist luftbeständig und verliert auch, im Wasserbad-trockenschrank erhitzt, noch kein Kristallwasser. Durch Einwirkung von Wasser wird es zersetzt, saure Chromate von Kalium und Nickel gehen in Lösung, basische scheiden sich als Niederschlag aus.

Die analog zusammengesetzten Doppelchromate von Mangan und Kobalt entstehen auf gleiche Weise, nur erfolgt bei diesen der Übergang des zuerst ausfallenden basischen Chromats in das kristallisierte Kaliumdoppelchromat bei gleicher Chromsäurekonzentration der Mutterlauge in weit kürzerer Zeit als bei Nickel.

Ein mit dreifachnormaler Natriumchromatlösung in gleicher Art angestellter Versuch ergab einen rostbraunen Niederschlag von basischem natriumhaltigem Nickelchromat. Kristallbildung konnte hier nicht beobachtet werden.

Ammoniumchromat in dreifachnormaler Lösung mit dem halben Volum der Normallösung von Nickelchlorid vermischt gab eine klare grünlichgelbe Lösung, aus welcher nach wenigen Stunden eine kleine Menge grüner Kristalle sich ausschied, deren Menge sich späterhin nicht mehr vermehrte, hingegen bildete sich nach längerer Zeit auf diesen und an der Gefäßwand ein dunkelbrauner festhaftender Beschlag ammoniumhaltiger basischer Nickelchromate. Bei einer Wiederholung des Versuches wurden die Kristalle, bevor sie noch durch basisches Salz verunreinigt waren, aus der Mutterlauge herausgenommen, rasch zwischen Filtrierpapier abgetrocknet und sogleich analysiert. Sie erwiesen sich als das von BRIGGS¹ zuerst gefundene lösliche Doppelsalz: $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 \cdot \text{NiCrO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

	Gefunden:	Berechnet:
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	12.03	11.99
NiO	17.44	17.17
CrO_3	45.96	46.00
H_2O	—	24.84

Als aber in eine kaltgesättigte Lösung von Ammoniumchromat ein Fünftel ihres Volumens eine Dreifachnormallösung von Nickelchlorid fließen gelassen wurde, entstand in kurzer Zeit ein bräunlich-orange gefärbter kristallinischer Niederschlag, der sich bei mikroskopischer Prüfung als ganz homogen erwies, er bestand aus sehr regelmäÙig ausgebildeten, im durchfallenden Licht des Mikroskops

¹ Chem. Centrbl. 1903 I. 380.

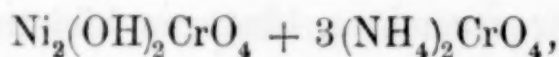
bräunlichgelb erscheinenden, langgestreckten Prismen. Einen Tag nach der Fällung wurde der Niederschlag abfiltriert, durch die poröse Tonplatte von der noch anhaftenden Mutterlauge soweit als möglich befreit und bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft trocken gelassen. Die Analyse ergab:

	Prozente:	Molekularverhältnis:
NiO	19.25	1
(NH ₄) ₂ O	23.03	1.714
CrO ₃	55.60	2.155
NH ₄ Cl	1.13	0.082

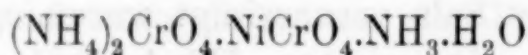
In der orangegelben Mutterlauge waren auf 0.082 Mol. NH₄Cl 0.147 Mol. (NH₄)₂O und 0.185 Mol. CrO₃, daneben nur 0.002 Mol. NiO enthalten, somit berechnet sich für den von Mutterlauge freien Niederschlag das Molekularverhältnis:

$$\text{NiO} : (\text{NH}_4)_2\text{O} : \text{CrO}_3 = 0.998 : 1.567 : 1.970.$$

Demnach kann man diese Verbindung als ein Doppelsalz von basischem Nickelchromat mit Ammoniumchromat:



oder als eine damit isomere Ammoniakverbindung des normalen Ammoniumnickelchromats:



auffassen. Im ersten Falle müßte die Bildung der Verbindung so gedacht werden, daß die gesättigte Lösung des Ammoniumchromats normalem Nickelchromat einen Teil der Chromsäure entzieht, im zweiten Falle aber so, daß sie an dieses Ammoniak abgibt. In beiden Fällen müßte in der Mutterlauge, wie es in der Tat der Fall ist, Ammoniumbichromat enthalten sein. Da nun aber gerade ein großer Überschuss kalt gesättigter Kaliumchromatlösung das aus konzentrierter Nickelochloridlösung zunächst gefällte basische Salz in kurzer Zeit in das schon oben beschriebene normale Kaliumnickelchromat $\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{NiCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ überführt, also Chromsäureentziehung nicht bewirkt, so ist ein analoges Verhalten auch für Ammoniumchromat zu erwarten. Daher erscheint die zweite Auffassung berechtigter.

Die Verbindung ist luftbeständig. Auch beim Erhitzen im Wasserbadtrockenschrank ändert sich ihr Gewicht nicht, erst bei

stärkerem Erhitzen gibt sie Ammoniak und Wasser ab unter Hinterlassung eines grünschwarzen Rückstandes von Chromoxyd und Nickeloxydul.

Durch Wasser wird sie unter Abscheidung eines braunen Niederschlages von basischem Nickelchromat zersetzt. Mit wenig Wasser behandelt, gibt sie eine gelbgrüne Lösung, die, vom Ungelösten durch Filtration getrennt und bei niedriger Temperatur verdunsten gelassen, Ammoniumchromat und die grünen Kristalle des Doppelsalzes $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hinterläßt.

Eine ähnliche, aber ammoniakreichere und wasserfreie Verbindung: $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 \cdot \text{NiCrO}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ wurde schon von BRIGGS¹ aus den Mutterlaugen von der Kristallisation des Ammoniumnickelchromats durch Zusatz von Ammoniak erhalten.

Die Untersuchung über die Einwirkung großer Überschüsse höchst konzentrierter Alkalichromatlösungen auf die Lösungen der Metallsalze wird, da sie schon bei den Metallen Mangan, Kobalt und Nickel zur Auffindung gut kristallisierter normaler Doppelchromate geführt hat, fortgesetzt.

¹ Chem. Centrbl. 1903 I, 380.

Wien, Chem. Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Oktober 1906.

Über die Knallgaskette.

III. Mitteilung.

Von

F. HABER.

Die Ergebnisse, welche in der I. und II. Mitteilung berichtet sind, stehen in recht guter Übereinstimmung mit denen, die bei einer ganz anderen Arbeitsweise erhalten worden sind. Vor wenigen Jahren haben nämlich HABER und BRUNER in der Zeitschrift für Elektrochemie¹ ausgeführt, daß das JACQUESSche Kohlenelement

Kohle — geschmolzenes Ätzkali — Eisen

eine Knallgaskette darstellt, in welcher das passiv werdende Eisen als Sauerstoffelektrode, die Kohle als Wasserstoffelektrode wirkt. Herr W. H. PATTERSON hat diesen Gegenstand unter meiner Leitung näher verfolgt. Dem Bericht, den er im Begriffe steht in englischer Sprache darüber zu veröffentlichen, entnehme ich folgende Zahlen für die Kraft der Knallgaskette mit geschmolzenem Ätznatron und Ätzkali als Elektrolyt und Luft und Wasserstoff von Atmosphärendruck als beteiligten Gasen. Als Lufterlektrode diente ein einfacher Platindraht, als Wasserstoffelektrode konnte nach dem Ergebnis entsprechender Vorversuche ein Eisendraht benutzt werden, der zuvor elektrolytisch mit (wasserstoffhaltigem) Eisen überzogen war. Beide Drähte tauchten in dieselbe im Silbertiegel bereitete und tunlichst durch Erhitzen entwässerte Schmelze.

Die Berechnung ist unter der Voraussetzung erfolgt, daß die Schmelze mit Wasserdampf von 0.031 Atm. Druck im Gleichgewicht steht, wie er in feuchter, warmer Laboratoriumsluft etwa anzunehmen ist. Die Zahlen beim Ätznatron stimmen für niedere und mittlere Temperaturen mit denen überein, die BRUNER und ich früher bei

¹ 10 (1904), 698 und 12 (1906), 78.

° C	NaOH	KOH	Berechnet
327	—	—	1.17
348	1.20	—	
369	1.19	—	
382	1.19	—	
405	—	1.18	
410	1.18	1.18	
420	1.17	—	
425	—	1.17	
427	—	—	1.15
432	1.17	—	
458	1.16	—	
460	—	ca. 1.15	
480	—	1.14	
482	1.14	—	
510	1.13	—	
527	—	—	1.13
542	1.12	—	
575	1.10	—	
600	1.10	—	
618	1.09	—	
627	—	—	1.11

anderer Arbeitsweise erhalten haben. Für hohe Temperatur schliessen sie sich der Theorie an, während BRUNER und ich mit unserer Anordnung keine volle Aufladung bei den hohen Temperaturen erzielen konnten und deshalb etwas kleinere Werte fanden. Die Ätzkaliwerte bestätigen die Ätznatronwerte. Bei niedriger Temperatur sind die Schmelzen hygroskopisch, wie LE BLANC und BRODE¹ gefunden haben, und demgemäss fallen die experimentellen Werte kleiner aus als die ohne Rücksicht auf diese Eigenschaft der Schmelze berechneten Werte.

Die thermodynamische Rechnung und die Messung mit Glas, Porzellan und Ätzalkali als Elektrolyt legen den Schluss nahe, dass die bekannte GROVESche Kette eine kleinere Kraft hat als der umkehrbaren Wasserbildung entspricht. Die Messungen von LEWIS² bestätigen diesen Schluss. Es kann darnach nicht mehr zweifelhaft sein, dass selbst die höchsten von WILSMORE³, CZEPINSKI⁴ und besonders von BOSE⁵ ermittelten Werte von 1.14 Volt für die GROVESche Kette

¹ *Z. f. Elektroch.* 8 (1902), 697.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 55 (1906), 465.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* 35 (1900), 291.

⁴ *Z. anorg. Chem.* 30 (1902), 1.

⁵ *Zeitschr. phys. Chem.* 34 (1900), 738 und 38 (1901), 1.

bei 25° und je 1 Atm. Druck der beteiligten Gase um mehrere Zentivolt zu klein sind. Dafs die Wasserstoffelektrode dieser Kette reversibel arbeitet, ist sicher. Denn sowohl der Einfluß des Druckes auf diese Elektrode, den WULF¹ studiert hat, als die Messungen an zahlreichen Ketten, deren eine Elektrode Wasserstoff ist, erfüllen die thermodynamischen Forderungen. Die positive Elektrode der GROVESchen Kette trägt mithin die Schuld an der Abweichung. Sie wird zu Unrecht als eine reversible Sauerstoffelektrode aufgefaßt, denn sie ist nicht imstande, sich mit umgebendem Sauerstoff von Atmosphärendruck ins Gleichgewicht zu setzen und wenn man sie durch anodische Polarisierung mit Sauerstoff überladet, so fällt sie, wie BOSES Beobachtungen lehren, freiwillig in einer Sauerstoffatmosphäre unter den thermodynamischen Wert einer Sauerstoffelektrode hinab. Auf der anderen Seite ist geltend zu machen, dafs bei der Betätigung der GROVESchen Kette Arbeit unter Wasserbildung aus den Elementen gewonnen wird, und dafs der von SMALE² gefundene Temperaturkoeffizient zusammen mit der von ihm gefundenen Kraft von 1.062 Volt mittels der wohlbekannten thermodynamischen Beziehung

$$E - T \frac{\partial E}{\partial T} = Q \quad (1)$$

auf die thermodynamisch richtige Gröfse der Wärmetönung für die Bildung von Wasser aus den Elementen führt.

Diese verschiedenen Tatsachen finden ihre vollständige Erklärung wohl nur durch die Vorstellung, dafs an der positiven Elektrode der GROVESchen Kette eine Platinverbindung aus Sauerstoff und Platin freiwillig entsteht, die elektromotorisch wirksam ist³. Wir wollen sie symbolisch $\text{Pt}(\text{OH})_x$ schreiben. Diese Verbindung wird einen Dissoziationsdruck p_x in Hinsicht auf gasförmigen Sauerstoff besitzen. Ist der Gasdruck P des Sauerstoffs an der Elektrode gleich diesem Drucke p_x , so ist die GROVESche Kette eine reversible Knallgaskette. Ist der Gasdruck P , wie dies praktisch stets zutreffen dürfte, erheblich höher, so geht die Arbeit

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 48 (1904), 87.

² *Jahrbuch d. Elektroch.* 1894, 36. Man vergl. GLASER, *Z. f. Elektroch.* 4 (1898), 358.

³ Man vergl. über diese Ansicht HABER und ERUNER, *Z. f. Elektroch.* 10 (1904), 710. — HABER, *Thermodynamik Technischer Gasreaktionen* 1905, 161 und HABER, *Z. f. Elektroch.* 12 (1906), 416.

$$E = \frac{R \cdot T}{4 F} \ln \frac{P}{p_x}$$

verloren, indem die Nachbildung der Verbindung $\text{Pt}(\text{OH})_x$ aus Platin und Sauerstoff unter Verlust an freier Energie erfolgt.

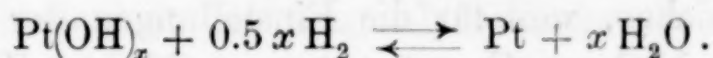
Formelmäßig stellt sich dies folgendermaßen dar:

Positive Elektrode. . a) $\text{Pt} + 0.5 x \text{O}_2 + 0.5 x \text{H}_2\text{O} = \text{Pt}(\text{OH})_x$

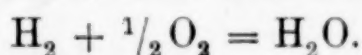
b) $\text{Pt}(\text{OH})_x + x \ominus \rightleftharpoons \text{Pt} + x(\text{OH})'$.

Negative Elektrode . . $x[0.5 \text{H}_2 + \oplus \rightleftharpoons \text{H}']$.

Der elektrochemische Gesamtvorgang ist:



Dieser Vorgang ist, wie das Zeichen \rightleftharpoons ausdrückt, umkehrbar. Der chemische Gesamtvorgang umfaßt auch noch den im allgemeinen (sofern P nicht gerade zufällig gleich p_x ist) nicht umkehrbaren Vorgang a) an der positiven Elektrode und lautet demnach:



Dafs die Gleichung (1) erfüllt sein muß, sieht man leicht ein. Denken wir nämlich zunächst den Sauerstoff mit dem Dissoziationsdrucke p_x verwandt, so muß sie notwendig gelten, da in diesem Falle reversible Wasserbildung stattfindet. Denken wir jetzt den Sauerstoff auf den höheren Druck P gebracht, so muß die Gleichung (1) erfüllt bleiben, da nach der eben erläuterten Auffassung E durch diese Steigerung des Sauerstoffdruckes nicht beeinflusst wird, während andererseits bekanntlich die Wärmetönung von Druckänderungen der beteiligten Gase nicht berührt wird. Dies gilt sowohl bei der Temperatur T als bei der Temperatur $T + dT$. Mithin bleiben die Werte der Gleichung (1) beim Übergang von p_x zu P dieselben.¹

¹ In einer Untersuchung, die mir erst während des Druckes dieser Mitteilung, zur Kenntnis kommt (*Zeitschr. phys. Chem.* 56 (1906), 546) machen die Herren NERNST und v. WARTENBERG zur Erklärung der Beobachtungen über Wärmetönung und Temperaturkoeffizienten der GROVESchen Kette von der Vorstellung Gebrauch, dafs das Platinoxid, welches an Sauerstoffelektrode wirksam ist, nur eine kleine Bildungswärme hat. Es ist vielleicht wichtig ohne diese Vorstellung auszukommen, da man den Kreis der in betracht kommenden Sauerstoffverbindungen des Platins sonst erheblich beschränkt. Hat doch z. B. das Platinhydroxydul nach den übereinstimmenden Ergebnissen von THOMSEN und von MOND, RAMSAY und SHIELDS (*Zeitschr. phys. Chem.* 25 (1898), 685) eine Bildungswärme, welche mehr als $\frac{1}{4}$ von derjenigen des (flüssigen) Wassers beträgt.

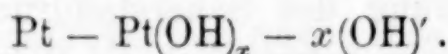
Mit diesen Ausführungen erklärt sich auch, daß das Metall der positiven Elektrode auf die Kraft der GROVESchen Kette von erheblichem Einfluß ist. Denn während die Versuche von ABEGG und SPENCER¹ zeigen, daß am Platin jedenfalls der BOSESche Wert der GROVESchen Kette richtig sein dürfte, stellt sich am Iridium nach WESTHAVER² ein kleinerer Wert ein. LORENZ³ hat ähnliche aber weitergehende Unterschiede bei einigen Metallen gefunden. Man kann aus dem Werte, bei dem diese Elektroden sich einstellen, im Vergleich mit dem thermodynamischen Werte die Dissoziationsdrucke dieser Edelmetallverbindungen leicht berechnen. Die Rechnung ist nur darum unsicher, weil für die Einstellungen der Sauerstoffelektroden von verschiedenen Forschern so verschiedene Zahlen gefunden bzw. berechnet worden sind.

Setzt man mit BOSE den Wert für die GROVESche Kette bei 25° C zu 1.14 Volt, so daß er um 90 Millivolt unter dem höchst berechneten; thermodynamischen Wert liegt, so berechnet sich für p_x ein Minimalwert von:

$$0.090 = \frac{0.059}{4} \log^{10} \frac{1}{p_x}$$

$$p_x = 10^{-6} \text{ Atm.}$$

Wir fassen also die positive Elektrode der GROVESchen Kette als eine Sauerstoffelektrode zweiter Art auf.



Dieser Vorstellung stehen, soviel ich sehen kann, nur die Messungen von GILBAUT⁴ über den Druckeinfluß auf die Knallgaskette und von SOKOLOV⁵ über die Knallgasbildung aus Wasser bei 1.07 Volt entgegen, von denen die ersteren nach WULFs (l. c.) Beobachtungen über die Sauerstoffelektrode, die letzteren nach NERNSTS Hinweis⁶ darauf, daß die Entstehung der Zersetzungsprodukte, aber keineswegs ihre chemische Natur als Sauerstoff und Wasserstoff erwiesen ist, kaum mehr eine Beweiskraft haben. Die Vorstellung, daß der Sauerstoff

¹ *Z. anorg. Chem.* **44** (1905), 379.

² *Zeitschr. phys. Chem.* **51** (1905), 64.

³ *Z. f. Elektroch.* **11** (1905), 844. Soeben ausführlich mitgeteilt von LORENZ und HAUSER, *Z. anorg. Chem.* **51** (1906), 81.

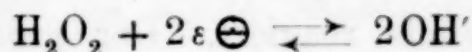
⁴ *Compt. rend.* **113** (1891), 465.

⁵ *Wied. Ann.* **58** (1896), 209.

⁶ *Z. f. Elektrochem.* **3** (1896), 245.

bei gewöhnlicher Temperatur das Platin oxydiert, ist hinsichtlich des fein verteilten Metalles durch MOND, RAMSAY und SHIELDS¹, namentlich aber durch LOTHAR WÖHLERS² Versuche gestützt. Daß massives Metall an seiner Oberfläche dieselbe Veränderung wie fein verteiltes in seiner ganzen Masse erleidet, ist von selbst einleuchtend. Dagegen scheint zunächst zu sprechen, daß das Platin blank bleibt, während wir gewohnt sind, Oxydationen der Metalle durch freien Sauerstoff von Änderungen des Reflexionsvermögens begleitet zu sehen. Ich werde dieses Argument weiterhin durch Mitteilung von Versuchen entkräften.

Die Verschiedenheit des thermodynamischen Wertes der Sauerstoffelektrode und des Wertes, den die positive Elektrode der Grovekette besitzt, verändert einen Schluß, den ich früher gezogen habe³. Hydroperoxyd hat, wie ich abgeleitet habe, zwei Potentiale, das Oxydationspotential



und das Reduktionspotential



Zählen wir beide Potentiale gegen H_2 von 1 Atm. Druck im gleichen Elektrolyten und bezeichnen wir mit E die thermodynamische Kraft der Knallgaskette, so gilt

$$E = \frac{\varepsilon + \varepsilon'}{2}.$$

Ich habe ε' früher zu 0.8 Volt gefunden⁴. Indem ich für E den Wert der Grovekette mit 1.1 Volt nahm, erhielt ich für ε den Wert 1.4 Volt. Indem man E richtiger zu 1.23 Volt setzt, ergibt sich ε' praktisch identisch mit dem Werte der Wasserzersetzung zwischen Platin-
elektroden zu

$$1.66 \text{ Volt.}^5$$

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **19** (1896), 25 und **25** (1898), 657.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903) III, 3475.

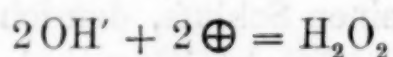
³ *Z. f. Elektroch.* **7** (1901), 441.

⁴ Angaben über Hydroperoxydpotentiale habe ich mehrfach (*Z. anorg. Chem.* **18** (1898), 37); *Physik. Zeitschr.* **1** (1900), 425; *Z. f. Elektroch.* **7** (1901), 444 und 1051) gemacht. In ausführlicher Weise aber sind die Beobachtungen noch nicht mitgeteilt worden. Sie sollen nunmehr wiederholt und dann im Einzelnen geschildert werden.

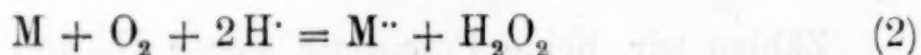
⁵ Es kann eingewandt werden, daß jenes Hydroperoxydpotential von 0.8 Volt nur bei erheblichem H_2O_2 -Gehalt des Elektrolyten gefunden wird.

Ich habe in früheren Jahren, ehe ich mich von dem oxydierten Zustand des Platins unter Einwirkung des Sauerstoffs überzeugen konnte, die Katalyse des Hydroperoxyds aufgefaßt als Wirkung im Platin gelösten Sauerstoffs auf Hydroperoxyd, wobei Wasser und freier Sauerstoff entstehen. Ich fasse den Vorgang jetzt so auf, daß die Verbindung $\text{Pt}(\text{OH})_x$ durch H_2O_2 unter Bildung von Platin, Wasser und freiem Sauerstoff zerlegt wird. Der freie Sauerstoff regeneriert sie alsbald wieder.

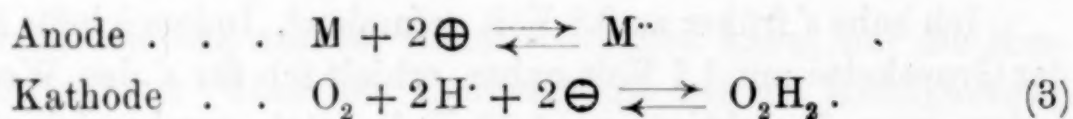
Die neue Einsicht über die Lage des Hydroperoxydpotentials veranlaßt mich, die Meinung auszusprechen, daß auch der elektrolitisch am Platin entbundene Sauerstoff indirekt entsteht, indem zunächst Hydroperoxyd nach



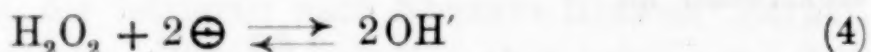
gebildet wird¹, das mit der oxydischen Decke des Platins unter Entbindung freien Sauerstoffs reagiert. Der groÙe Verzug, den die Sauerstoffgasentwicklung an Platinanoden erfährt und die bekannten Erscheinungen der Autoxydation, welche durch die Gleichung:



ausgedrückt werden, erscheinen dann durch dieselbe Ursache bestimmt. Diese Gleichung (2) kann nämlich als die Darstellung des Vorganges in einem Primärelement aufgefaßt werden, dessen Elektrodenvorgänge sind:



Der Kathodenvorgang liefert mit dem Folgevorgang



die Gleichung

Aber die allein maßgebliche H_2O_2 -Konzentration in der Grenzschicht der Elektrode gegen die Lösung dürfte auch dann klein sein, wenn viel H_2O_2 im Elektrolyten ist. (Vergl. NERNST, *Zeitschr. phys. Chem.* 47 (1904), 55).

¹ Diese Auffassung des sogen. zweiten Knickpunktes habe ich schon vor 8 Jahren im Anschluß an NERNSTs erste Mitteilung (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 1897, 1547) in *Z. anorg. Chem.* 18 (1898), 45, als prüfenswert bezeichnet. (Siehe auch *Physik. Zeitschr.* 1 (1900), 423). Ich möchte betonen, daß meine Auffassung mit der NERNSTschen insofern ganz übereinstimmt, als ich den zweiten Knickpunkt ebenfalls der Entladung der Hydroxylionen zuschreibe.



Wenn das Hydroperoxyd im Masse seines Entstehens verbraucht wird, so daſs das Hydroperoxyd nicht die unwahrnehmbar kleine Konzentration überschreitet, die mit Sauerstoff von Atmosphärendruck und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur im Gleichgewicht ist, so ist weder der Vorgang (2) noch ein Verzug der Sauerstoffentwicklung an der anodisch polarisierten Elektrode zu erwarten. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, sondern hinkt der Verbrauch der Zwischenstufe Hydroperoxyd ihrer Entstehung nach, so treten die chemischen Erscheinungen der Autoxydation und die elektrischen Überspannungen auf.¹

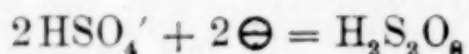
Während nach dieser Auffassung das Verhältnis der drei Sauerstoffformen O_2 , H_2O_2 , H_2O im Prinzip als zureichend zur Deutung der Erscheinungen angesehen wird, befassen sich andere Arbeiten mit dem Versuch, für die vierte Sauerstoffform, das Ozon, eine wesentliche Rolle nachzuweisen². Seine elektrochemische Bildung aus OH' -Ionen und sein elektrochemischer Übergang in OH' -Ionen ist ein vergleichsweise noch komplizierterer Vorgang als die Sauerstoffionisation nach (5). Wenn man bereits Ursache hat (5) als Summe mehrerer Teilvorgänge aufzufassen, so gilt dies von der Ozonionisation erst recht. Vielleicht ist dieser Prozeſs durch das Hydroperoxyd als Zwischenstufe vermittelt.

Wenn man annimmt, daſs das Hydroperoxyd anodisch nur darum nicht erhalten wird, weil es alsbald mit der Verbindung $\text{Pt}(\text{OH})_x$ unter Entbindung von Sauerstoffgas reagiert, erscheint denkbar, daſs es in Form stabiler Derivate erhalten wird, wenn zu deren Bildung Gelegenheit ist. Als solches Derivat könnte die Überschwefelsäure betrachtet werden, welche als ein gemischtes Anhydrid

¹ Ohne an dieser Stelle des Näheren auf die weiteren Folgerungen aus den entwickelten Vorstellungen einzutreten, will ich doch darauf hinweisen, daſs eine sehr groſse Anzahl von Einzelerklärungen anodischer Oxydationsvorgänge der Abänderung bedürftig erscheinen. Intermediäre anodische Hydroperoxydbildung und Oxydation sogen. unangreifbarer Elektroden wie Platin sind Vorstellungen, die man zur Deutung des Mechanismus der Anodenvorgänge in früheren Jahren nicht herangezogen hat. Wenn gerade diese Vorgänge die typisch wichtigen sind, wie ich annehme, so wird das meiste von dem, was man über den Mechanismus der anodischen Oxydation ermittelt hat, in andere Beleuchtung gerückt.

² GRÄFENBERG, *Z. f. Elektroch.* 8 (1902), 297 und *Z. anorg. Chem.* 36 (1903), 355. — COEHN, *Z. f. Elektroch.* 9 (1903), 643. — LUTHER, *Z. f. Elektroch.* 8 (1902), 645 und 11 (1905), 832.

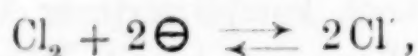
aus zwei Molekülen Schwefelsäure und einem Molekül Hydroperoxyd aufgefaßt werden kann. Ihre Entstehung kann aber offenbar auch anders, nämlich nach



erklärt werden. Dasselbe gilt von der Überkohlenensäure.

Die neue Auffassung der Verhältnisse an der positiven Elektrode der GROVESchen Kette erklärt, warum eine Erscheinung ausbleibt, die man im Prinzip wohl erwarten könnte. Wenn nämlich das Platin durch den elementaren Sauerstoff oxydiert wird, so könnte eine vollständige oxydische Decke darauf entstehen, unter deren Schutze das Metall sich zum Sauerstoffpotential auflöste. Voraussetzung dabei wäre, daß der Sauerstoff überhaupt bei gewöhnlicher Temperatur ohne das Auftreten von Verzugerscheinungen sich nach (5) zu ionisieren vermag, was nach meiner Anschauung nicht der Fall ist.

Was beim Sauerstoff nicht eintritt, ist beim Chlor, dessen Ionisation



solchen Verzugerscheinungen nicht unterworfen ist, nachweisbar. Ich habe mich in Gemeinschaft mit Herrn MAITLAND mit Passivitätserscheinungen befaßt und dabei dem Verhalten des Platins in chlorhaltiger Salzsäure Versuche gewidmet, und will von den bisherigen Ergebnissen hier einiges mitteilen. Die von RUER¹ vertretene Vorstellung, daß das Platin durch eine oxydische Decke passiv wird, hat sich dabei als fruchtbar erwiesen. Ich habe früher Versuche teils angestellt teils veranlaßt, welche die Angreifbarkeit des Platins durch Chlor in Salzsäure und Chloriden betrafen². Sie ergaben, daß je saurer die Lösung ist, um so angreifbarer das Platin sich zeigt. Dafür ließen sich plausible Gründe angeben. Denken wir uns ein Element



so wird Platin nur angegriffen, wenn es den negativen Pol bildet, also wenn die Platinelektrode unedler als die Chlorelektrode ist. Ich nahm an, daß das Metall schon bei Gegenwart von sehr kleinen

¹ Z. f. Elektroch. 11 (1905), 19 und 661.

² Z. anorg. Chem. 16 (1898), 438 und BRAN, Z. f. Elektroch. 8 (1902), 197.

Mengen Platin im Elektrolyten edler also positiver als Chlor ist, wenn die Lösung neutral oder schwach sauer ist und dafs erst der Zusatz von starker Säure, welche die Pt^{+++} -Ionen sehr weitgehend unter Komplexbildung wegnimmt, das Vorzeichen ändert, indem er das Platin unedler als Chlor werden läfst. Die Potentialmessung hat bestätigt, dafs das Platin durch den stärkeren Säurezusatz in diesem Sinne unedler wird, aber sie hat auch gelehrt, dafs es schon von Hause aus weit unedler als Chlor ist, so dafs eine grofse Angreifbarkeit der Platinanoden bereits bei Abwesenheit von Säure zu gewärtigen wäre. Bekanntlich tritt aber keine Angriff ein. Platin wird also durch Chlor passiv. Für die Passivität existieren bekanntlich eine Reihe Erklärungen. Mit Ausnahme der Oxydtheorie, deren analoge Anwendung auf das Verhalten des Eisens in Alkali ich unlängst gemeinsam mit F. GOLDSCHMIDT¹ näher auseinander-gesetzt habe, ist aber keine imstande, folgende Tatsachen zu erklären. Man taucht ein Platinblech (mit in Glas eingeschmolzener Zuführung) in verdünnte chlorgesättigte Salzsäure, läfst es eine kurze Zeit darin, spült es gründlich mit Wasser ab und behandelt es mit einem Tropfen angesäuerter Jodkaliumstärkelösung. Die Lösung wird blau. Die Erscheinung könnte von Spuren Chlor herrühren, die am Platin hartnäckig haften. Man behandelt deshalb das mit H_2O gewaschene Blech mit (heifser) Ätzkalilauge, wäscht wieder und findet mit saurer Jodkaliumstärkelösung dieselbe Erscheinung. Es bleibt der Einwand, dafs durch haftende Spuren Chlor und Ätzalkali eine Oxydation des Platins nachträglich eingetreten sein könnte. Man bringt deshalb das Blech aus der chlorhaltigen Salzsäure nach dem Abwaschen in platinchloridhaltige Salzsäure. Das gleiche tut man mit einem Blech, welches man in reiner Salzsäure kathodisch zu starker Wasserstoffentwicklung polarisiert hat. Man misst die Kraft dieser Bleche gegen eine Hilfselektrode (Decinormalelektrode). Die Kräfte nähern sich rasch, die eine steigend, die andere fallend, demselben Werte. Ist dieser erreicht, so entfernt man die Bleche schnell, spült sie mit Wasser rasch ab und prüft mit Jodkaliumstärkelösung. Das zuvor mit Chlor behandelte Blech gibt noch immer die Jodreaktion, das andere nicht. Man kann den Versuch ebenso gut mit platinisiertem wie mit blankem Blech machen. Bei blankem Blech sind die Erscheinungen erklärlicherweise schwächer. Bei platinisiertem Blech tritt unter der katalytischen Wirkung des Platinmoors auf

¹ Z. f. Elektroch. 12 (1906), 49.

Luftsauerstoff auch ohne Chlorbehandlung eine Spur Bläuung ein. Der Unterschied dieser Erscheinung von jener, welche das mit Chlor vorbehandelte Blech zeigt, ist aber ganz außerordentlich stark und unmöglich zu verkennen. Dieselbe Erscheinung, welche durch Vorbehandlung mit Chlor veranlaßt wird, zeigt sich nach anodischer Polarisation (in verdünnter Schwefelsäure) zur Sauerstoffentwicklung bei sonst gleichem Vorgehen. Wäre die Passivität durch Chlor veranlaßt durch eine neue Metallmodifikation, so wäre die oxydierende Wirkung nach Abwaschen mit Wasser und Kalilauge unerklärlich. Wäre sie im Sinne FREDENHAGENS¹ durch eine Gasschicht bedingt, so könnte sie nicht andauern, nachdem das passive Potential geschwunden ist. Ganz einleuchtend aber wird die Erscheinung, wenn sie von Resten einer festen Platinverbindung herrührt, die sich unter der Wirkung des Chlors bildet, die Eigenschaft hat, in starker Salzsäure löslich zu sein und mit Jodwasserstoffsäure Jod frei macht. Eine solche Verbindung kann in erster Linie ein Oxyd sein; natürlich ist aber auch ein Chlorid (PtCl_4) oder ähnliches nach dem Befund nicht ausgeschlossen. Bei der anodischen Vorpolarisation (in verdünnter Schwefelsäure) kann man an ein Oxyd oder an ein Sulfat denken. Am einfachsten ist jedenfalls vorerst für alle Fälle ein Oxyd $\text{Pt}(\text{OH})_x$ anzunehmen. Dieses Oxyd überzieht die Metalloberfläche, ohne dem Auge erkennbar zu sein, unter der Wirkung chlorhaltiger Salzsäure oder anodischer Polarisation. Es wird durch starke Salzsäure in der Kälte, durch mäßig verdünnte in der Hitze rasch gelöst, daher greift Chlor in heißer verdünnter und kalter konzentrierter Salzsäure an. Die gleiche Haut erzeugen andere starke Oxydationsmittel, z. B. konz. HNO_3 . Da starke Salzsäure sie löst, so wird Platin von Königswasser gelöst. Daß noch Reste des Oxyds auf dem Metall nachweisbar sind, wenn man die zuvor beschriebene Behandlung ausführt, welche das Platin auf das Potential oxydfreien Metalls bringt, findet ein Analogon in dem schon von GOLDSCHMIDT und mir (l. c.) beschriebenen Verhalten des Bleis und Bleisuperoxyds. Man überzieht elektrochemisch Blei in Schwefelsäure mit einer braunen Superoxydhaut. Es hat dann gegen eine Schwammbleielektrode die Kraft von 2 Volt. Man gibt nun dieser mit Superoxyd bedeckten Platte einen kurzen kräftigen kathodischen Stromstoß in Schwefelsäure. Das Superoxyd ist darnach zum Teil, aber nur zum Teil verschwunden. Große braune Flecken sind noch

¹ Zeitschr. phys. Chem. 43 (1903), 1.

übrig. Das Potential der Platte ist jetzt annähernd das einer Schwammbleiplatte, erholt sich zwar mit der Zeit soweit, daß wieder einige Zehntel Volt Potentialdifferenz gegen die Schwammbleiplatte auftreten, bleibt aber weit vom Bleisuperoxydpotential, während die Superoxydflecken im Laufe von Stunden schliesslich verschwinden. Superoxydinseln auf einer Schwammbleiplatte beim Potential einer negativen Akkumulatorenplatte sind also vorübergehend sehr wohl möglich. Natürlich ist ein solcher Zustand zeitlich nur von beschränkter Dauer. Die Elektrode hat inneren Kurzschluß und es muß entweder das Superoxyd oder das Schwammblei allmählich verschwinden, womit dann stabile Zustände eintreten.

Die einzelnen Ergebnisse der MAITLANDSchen Versuche sollen später genauer geschildert werden. Das mitgeteilte wird hinreichen, um zu begründen, daß die Platinanode der GROVESchen Kette nicht eine reine, sondern eine oxydierte Oberfläche hat. Auch wird der Gegensatz im Verhalten des Chlors, welches keinen Ionisationsverzug aufweist und des Sauerstoffs deutlich geworden sein.

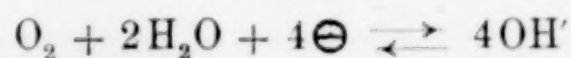
Schliesslich wird man an der Hand der hier auseinandergesetzten Zusammenhänge eine im ersten Augenblicke überraschende Tatsache wohl nicht mehr verwunderlich finden, nämlich, daß Platin auf Glas und Porzellan eine gute Sauerstoffelektrode bei hoher Temperatur abgibt, in der Grovekette aber nicht. Es ist nach LOTHAR WÖHLERS Versuchen an der Oxydierbarkeit des Platins bei hoher Temperatur kein Zweifel. Aber offenbar beläd sich das oxydierte Metall mit Sauerstoff bei hoher Temperatur bis zum thermodynamischen Gleichgewicht, was es bei Zimmertemperatur nicht vermag.

Dazu kommt der Unterschied des Elektrolyten, welcher die für die eigentümliche Wirksamkeit des Platins bei Zimmertemperatur als Elektrode zweiter Art maßgebliche Mitwirkung von OH'-Ionen kaum möglich macht.

Die Ergebnisse dieser Mitteilung fasse ich in folgende Thesen zusammen:

1. Die positive Platinelektrode der GROVESchen Kette ist eine Sauerstoffelektrode zweiter Art.

2. Die Erscheinungen der Wasserbildung und Wasserzerlegung bei gewöhnlicher Temperatur zeigen darum Besonderheiten, weil die Reaktion



in zwei Stufen verläuft und häufig in deren Aufeinanderfolge ein Verzug stattfindet. Was insbesondere die Sauerstoffentwicklung an Platinanoden anlangt, so findet sie über das Hydroperoxyd hinweg statt, dessen Oxydationspotential bei dem Werte liegt, bei dem Sauerstoffgasentwicklung eintritt.

3. Das Platin wird durch starke Oxydationsmittel und durch anodische Polarisierung chemisch an seiner Oberfläche verändert. Die dabei auftretende feste Platinverbindung macht Jod aus saurer Jodstärkelösung frei. Reste von ihr sind noch nachweisbar, wenn das passive Potential in das Potential Platin/Platinionen übergegangen ist.

Schließlich sind in vorstehender Mitteilung Versuche mit Ätznatron und Ätzkali als Elektrolyten angeführt, welche mit den in der I. und II. Mitteilung an Glas- und Porzellan gewonnenen Ergebnissen übereinstimmen und es ist das Verhalten der Elektroden in der Grovekette und den Glas- und Porzellanketten verglichen worden.

Karlsruhe, Chem. Techn. Laboratorium der techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. September 1906.

Über die Einwirkung von Sauerstoff und Wasserdampf auf Chlormagnesium.

Von

WILH. MOLDENHAUER.

Mit 3 Figuren im Text.

Erster Teil.

Über die Einwirkung von Sauerstoff auf Chlormagnesium.

Bekanntlich werden bei der Verarbeitung der Stassfurter Ab-raumsalze auf Kali so enorme Mengen von Chlormagnesium als Nebenprodukt gewonnen, daß das in diesem Salze enthaltene Chlor nach LUNGE¹ hinreichen würde, den Bedarf der ganzen Welt an Salzsäure und Chlor zu decken. Ein so außerordentlich wichtiges Problem, wie es demnach die Zerlegung dieses an und für sich ziemlich wertlosen Salzes in seine so wertvollen Bestandteile Chlor bzw. Salzsäure und Magnesia darbietet, hat natürlich von jeher die Chemiker zu eifrigster Tätigkeit angespornt. Mit Anwachsen der Stassfurter Industrie sind denn auch eine Menge von derartigen Vorschlägen aufgetaucht und zahlreiche Patente hierbei erteilt worden. Doch haben sich einer Ausführung der einzelnen Verfahren im großen bisher solche Schwierigkeiten entgegengestellt, daß trotz der Mitwirkung so hervorragender Praktiker wie SOLVAY, MOND, WELDON, PÉCHINEY und vieler anderer, eine wirklich rationelle Ausführungsart zurzeit noch nicht gefunden worden ist, und sämtliche Verfahren über das Versuchsstadium gewissermaßen noch nicht hinaus gekommen sind. Ausführliche Besprechungen über den gegenwärtigen Stand der Verfahren, sowie Zusammenstellungen der gesamten einschlägigen Literatur liegen bereits mehrere vor. Zu nennen sind: ESCHHELLMANN; Chem. Ind. 1889, S. 2, 25, 51. KOSMANN; Verhandlg. d. Ver. z. Beförderung d. Gewerbefleißes 1891, S. 25 u. ff. CARO;

¹ Sodaindustrie II, S. 371.

„Darstellung von Chlor und Salzsäure“. Berlin 1893. LUNGE; Sodaindustrie II. S. 371, III. S. 513. In obigen Zusammenstellungen noch nicht erwähnt sind: P. NAEF, DRP. 109662 zur Darstellung von Chlor aus Chlormagnesium (W. J. 1900, S. 383, I.). Neu-Staßfurt, DRP. 161662 betreffend Entwässerung von wasserhaltigem Chlormagnesium. Ferner zwei Arbeiten von LUNGE und WEGELI: „Untersuchung über die Chlordarstellung nach dem Magnesium-Manganitverfahren von DE WILDE und REYCHLER“. Ztschr. f. angew. Chem. 1898, S. 1097 und „Untersuchung über die Chlordarstellung nach dem Magnesiaverfahren von MOND“. Ztschr. f. angew. Chem. 1898, S. 1121.

Läßt man aus der angeführten Literatur alles beiseite, was sich lediglich auf die Konstruktion der Apparatur bezieht und berücksichtigt nur die direkt chemischen Fragen, so ergibt sich kurz folgender Entwicklungsgang des Verfahrens:

Der Erste, der aus Chlormagnesium freies Chlor gewinnen wollte, war DE SUSSEX. Bereits im Jahre 1847 nahm derselbe ein englisches Patent zur Darstellung von Chlor durch Erhitzen von Chlormagnesium mit Braunstein oder mit übermangansauren Salzen. Im Laufe der nächsten Jahrzehnte folgte dann eine ganze Reihe von Patenten, die alle das eine gemeinsam haben, daß sie durch Beimischung von Oxyden zu Chlormagnesium das Chlor in Freiheit setzen wollen. Erst viel später, im Jahre 1881, erkannte WELDON die Beimischung fremder Oxyde als ganz überflüssig. Er liefs heiße Luft einfach auf eine zu Klumpen geformte Masse einwirken, die durch Vermengen von konzentrierter Chlormagnesiumlauge mit Magnesia hergestellt war. PÉCHINEY arbeitete dies technisch aus und nach diesem WELDON-PÉCHINEY-Verfahren wurde auch eine Zeitlang in Salindres Chlor im großen gewonnen. SOLVAY schließlic ging noch einen Schritt weiter. Er gab von Anfang an auch kein Magnesiumoxyd zu und liefs sich ein Verfahren patentieren (DRP. 51084, 1889), nach welchem heiße Luft lediglich auf geschmolzenes, wasserfreies Chlormagnesium einwirkt.

Über die Temperatur, die zur Ausführung dieser Prozesse für nötig gehalten wird, sind die Angaben recht verschieden. SOLVAY gibt einfach an, das wasserfreie Chlormagnesium sei auf feurigem Wege zu verflüssigen und dann bei Rotglut der Einwirkung eines Luftstromes zu unterwerfen. Hierbei soll sich die Spaltung in Chlor und Magnesia augenblicklich vollziehen und der entweichende Gasstrom während der ganzen Operation konstant 15–20% Chlorgas

enthalten. Da der Schmelzpunkt des wasserfreien Chlormagnesiums bei ungefähr 710° liegt, wird die Temperatur des Prozesses etwa 750° betragen. Ein Gehalt von 15—20 % Chlorgas entspricht aber einer Ausnützung des angewandten Sauerstoffs von durchschnittlich 50 %. Eine viel niedrigere Temperatur gibt jedoch LUNGE für diesen Prozess an. Nach ihm genügt bereits eine Temperatur von 450° , um den Sauerstoff der übergeleiteten Luft quantitativ gegen Chlor auszutauschen. Anders aber bei dem WELDON-PÉCHINEY-Verfahren. Hierbei soll nach LUNGE eine enorm hohe Erhitzung nötig sein, denn er schreibt über die in Salindres im großen angestellten Versuche: „Ein besseres als das eben beschriebene Resultat kann erwartet werden, wenn die Temperatur des Ofens erheblich über die bis dahin erreichte (1000° !) gesteigert werden kann.“

Die umgekehrte Reaktion, die Zersetzung der Magnesia durch Chlor, ist gleichfalls lange bekannt. Schon DAVY, GAY-LUSSAC und THÉNARD haben darüber Versuche angestellt.¹ Ersterer gibt an, daß die Magnesia in der Glühhitze Chlor unter Abscheidung eines halb so großen Volums Sauerstoff absorbiere und die beiden letzteren fanden, daß hierzu eine größere Hitze nötig sei als zur Zersetzung des Kalks durch Chlor.

Es besteht also eine wechselseitige Einwirkung von einerseits Sauerstoff auf Magnesiumchlorid andererseits Chlor auf Magnesiumoxyd. Über die Lage dieses Gleichgewichtes resp. über seine Abhängigkeit von der Temperatur ist jedoch, abgesehen von den erwähnten unbestimmten und sich völlig widersprechenden Angaben, nichts näheres bekannt. Trotzdem ist gerade für die Technik die genaue Kenntnis dieser Größen zur Beurteilung erhaltener Resultate ganz unerlässlich.

Im folgenden sei der Versuch gemacht, die Gleichgewichtslage der Reaktion



experimentell zu ermitteln.

Zur Ausführung dieser Versuche wurde ein Porzellangefäß von der Gestalt einer großen Pipette verwandt. Der Inhalt des Mittelstückes betrug ungefähr 160 ccm, während sich auf beiden Seiten Kapillaren von 300 mm Länge und 0.5 mm Durchmesser befanden. Dieses Gefäß wurde einmal mit einigen Gramm wasserfreien Chlormagnesiums bei den korrespondierenden Gegenversuchen mit

¹ GMELIN-KRAUT, Handbuch d. anorg. Chemie II, S. 466.

Magnesiumoxyd beschickt. Die Füllung selbst geschah auf folgende Weise: Eine konzentrierte Lösung von Chlormagnesium wurde mittels einer Wasserstrahlpumpe eingesaugt, darauf unter Durchleiten eines trockenen Chlorwasserstoffsäurestromes die Salzlösung eingedampft und das Chlormagnesium nach und nach vollständig entwässert. Während des Entwässerns wurde das Porzellanrohr in horizontaler Lage langsam um seine Achse gedreht. Dadurch wurde erzielt, daß sich das Chlormagnesium auf der ganzen Innenseite des Porzellangefäßes gleichmäßig verteilte und dem einwirkenden Gase eine möglichst große Berührungsfläche bot. Bei den Gegenversuchen wurde die Füllung auf die gleiche Weise mit in Wasser aufgeschlämmtem Magnesiumoxyd vorgenommen. Zum Erhitzen des Apparates diente ein Platinrohrföfen. Die Temperatur wurde, wie üblich, thermoelektrisch gemessen. Nachdem das Porzellangefäß auf eine bestimmte Temperatur gebracht worden war, wurde es mit Sauerstoff respektive mit Chlor gefüllt. Hierauf wurde die eine Kapillare verschlossen, während an die andere eine Niveaubürette angeschlossen wurde, welche noch etwas von dem zur Füllung dienenden Gase über konzentrierter Schwefelsäure enthielt. Jetzt wurde der Apparat einige Stunden sich selbst überlassen und nur von Zeit zu Zeit durch Regulierung der Niveaubürette Atmosphärendruck in ihm hergestellt. Nach Beendigung des Versuches wurde das Gemisch von Chlor und Sauerstoff möglichst schnell durch einen Strom trockener, luftfreier Kohlensäure aus dem Apparat verdrängt, hatte zuerst ein mit Eis gekühltes Absorptionsgefäß, welches eine Lösung von Jodkalium enthielt, zu passieren und gelangte zum Schluß unter eine mit Natronlauge gefüllte Glocke. Selbstverständlich waren alle Teile der Apparatur, die das Gas zu passieren hatte, vorher vollständig mit Kohlensäure gefüllt worden. Da der zu diesen Versuchen verwendete Sauerstoff nicht stickstofffrei war, so mußte das Endgas nochmals in eine Gasbürette überführt und der Sauerstoffgehalt durch Absorption bestimmt werden. Die Menge des vorhandenen Chlors ergab sich aus der Titration des aus dem Jodkalium ausgeschiedenen Jods.

Die niedrigste Temperatur, bei der noch eine Einwirkung von Sauerstoff auf Chlormagnesium bemerkbar ist, liegt bei ungefähr 350°. Doch ist bis zu einer Temperatur von 500° die Reaktionsgeschwindigkeit zu klein, als daß sich die Gleichgewichtslage, d. h. eine gleiche Einstellung von beiden Seiten erreichen ließe.

Die nachstehenden Resultate wurden nach 10stündiger Ein-

wirkungsdauer von Sauerstoff auf Chlormagnesium erhalten. Chlor und Sauerstoff sind hierbei auf 0° und 760 mm reduziert und als Volumprocente ausgedrückt. Der an 100 fehlende Rest bestand aus Stickstoff.

Temp. in ° C	Sauerstoff in Volumproz.	Chlor in Volumproz.
350	80.7	0.11
400	78.2	2.4
450	66.0	15.8

Bei einer Versuchstemperatur von 550° war das Gleichgewicht, von Sauerstoff ausgehend, nach ungefähr 36 Stunden, von Chlor ausgehend dagegen schon nach etwa 5 Stunden völlig erreicht. Die Daten sind:

Temperatur 550°.

a) Ausgangssubstanzen: MgCl_2 und Sauerstoff.

	Dauer d. Versuches in Std.	O_2	Cl_2	k
1.	5	26.3	60.1	11.7
2.	16	19.8	60.0	13.5
3.	36	11.1	58.2	17.4

b) Ausgangssubstanzen: MgO und Chlor.

1.	5	13.2	62.5	17.2
2.	16	15.5	69.4	17.6

Hierbei bedeutet k die Reaktionsisotherme berechnet als

$$\frac{C_{\text{Cl}_2}}{\sqrt{C_{\text{O}_2}}}.$$

Im Mittel aus Versuch a_3 , b_1 und b_2 erhält man:

$$k = 17.4.$$

Bei noch höheren Temperaturen stellt sich nunmehr das Gleichgewicht von beiden Seiten leicht ein. Es wurden noch zwei Versuchsreihen ausgeführt und zwar bei 650 und bei 700°.

Temperatur 650°.

a) MgCl_2 und Sauerstoff.

	O_2	Cl_2	k
1.	9.8	78.8	25.1
2.	8.7	75.2	25.5

b) MgO und Chlor.

1.	9.8	80.7	25.7
2.	10.6	81.4	25.0

Im Mittel: 25.3

Temperatur 700°.

a) MgCl_2 und Sauerstoff.

	O_2	Cl_2	k
1.	6.1	75.6	30.5
2.	7.4	78.8	29.0

b) MgO und Chlor.

1.	8.35	84.0	29.1
----	------	------	------

Im Mittel: 29.5

Viel höher kann man nicht gut gehen, weil dann die noch im Gleichgewicht befindlichen Mengen von Sauerstoff so gering werden, daß die Versuchsfehler zu stark ins Gewicht fallen. Ein bei 750° ausgeführter Versuch von MgCl_2 und Sauerstoff ausgehend, ergab 5.2 % Sauerstoff und 82.1 % Chlor. Das Endergebnis der drei Versuchsreihen ist somit:

$$k \ 550^\circ = 17.4$$

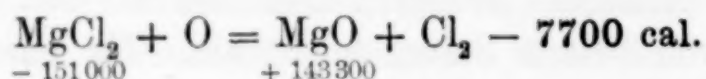
$$k \ 650^\circ = 25.3$$

$$k \ 700^\circ = 29.5.$$

Berechnet man aus den erhaltenen Konstanten mit Hilfe der Reaktionsisochore die Wärmetönung für die dazwischen liegenden Temperaturen, so ergibt sich für q bei 600°

$$- \frac{4.6 (\log 25.3 - \log 17.4) \cdot 823 \cdot 923}{100} = - 5600 \text{ cal.}$$

Nun beträgt die Bildungswärme von Chlormagnesium 151 000 cal. Diejenige von Magnesiumoxyd 143 300 cal. und somit:



Dies ist die Wärmetönung für konstanten Druck, die Wärmetönung für konstantes Volum demnach, da $\frac{1}{2}$ Mol Gas entsteht:

$$- 7700 + T \text{ oder rund } - 7400 \text{ cal.}$$

Bildet man für diesen bei Zimmertemperatur gültigen Wert von q den Temperaturkoeffizienten aus $\Sigma c = c_{\text{MgCl}_2} + 0.5 c(v)_{\text{O}_2} - [c_{\text{MgO}} + c(v)_{\text{Cl}_2}]$, so erhält man, wenn man für die in Betracht kommenden Molarwärmen c die folgenden Werte annimmt:

$$c_{\text{MgCl}_2} = 18.5^1 \quad c_{\text{MgO}} = 9.76^2 \quad c(v)_{\text{O}_2} = 4.98^1 \quad c(v)_{\text{Cl}_2} = 6.58^3$$

$$\frac{dq}{dt} = + 4.65.$$

Dieser positive Wert zeigt an, daß q bei Erhöhung der Temperatur kleiner, d. h. weniger negativ wird. Natürlich ändert sich $\frac{dq}{dt}$ in dem Maße, als sich die spez. Wärmen der beteiligten Stoffe ändern. Über die spez. Wärmen des Chlormagnesiums und der Magnesia bei höherer Temperatur ist nichts bekannt, man kann aber wohl ruhig annehmen, daß sich ihre spez. Wärmen bis 600° nicht wesentlich ändern. Es hängt dann der Temperaturkoeffizient von q lediglich davon ab, ob bei 600° die spez. Wärme des Chlors mehr wächst als diejenige des Sauerstoffs oder umgekehrt. Im ersteren Falle wird $\frac{dq}{dt}$ kleiner, im letzteren dagegen größer. Aus dem oben aus den Konstanten berechneten Werte von q 600° ergibt sich der kleinere mittlere Temperaturkoeffizient von $\frac{7400 - 5600}{582} = 3.1$.

Da nun nach den übereinstimmenden Angaben von BERTHELOT, MALLARD und LE CHATELIER⁴, die spez. Wärme des Chlors bei höherer Temperatur stark diejenige der permanenten Gase übersteigt, so steht der hier aus den Reaktionsisothermen ermittelte Wert von — 5600 cal., soweit es sich eben nach dem derzeitigen Stand unserer Kenntnisse der spez. Wärmen beurteilen läßt, in vollem Einklange mit der auf kalorimetrischem Wege gefundenen Reaktionswärme. Es ist vielleicht nicht ohne Interesse, mit Hilfe der erhaltenen Resultate die Gleichgewichtslage auch für tiefere Temperaturen, bei denen der geringen Reaktionsgeschwindigkeit wegen eine Einstellung praktisch nicht zu erreichen war, zu berechnen. Der Einfachheit halber ist diese Berechnung für den Fall durchgeführt, daß Chlor und Sauerstoff zusammen 100 Volumproz. ausmachen, daß sich also kein indifferentes Gas im Reaktionsraum befindet. Es ist dann

¹ OSTWALD, Lehrbuch d. allgem. Chemie II.

² Da OSTWALD (l. c.) die spez. Wärme des MgO zu 0.2439 angibt, so ist der von ihm berechnete Wert von $c_{\text{MgO}} = 9.38$ cal. wohl ein Rechenfehler.

³ Berechnet aus dem von OSTWALD (l. c.) angegebenen Werte für $c(p)$ als $c(v) = c(p) - R$.

⁴ HABER, Thermodynamik, S. 93.

$C_{O_2} = 100 - C_{Cl_2}$ und folglich nach dem Massenwirkungsgesetz

$$k = \frac{C_{Cl_2}}{\sqrt{100 - C_{Cl_2}}} \text{ oder nach } C_{Cl_2} \text{ aufgelöst}$$

$$C_{Cl_2} = \frac{k}{2} \sqrt{400 + k^2} - \frac{k^2}{2},$$

für kleine Chlorkonzentrationen wird $k = \frac{C_{Cl_2}}{\sqrt{100}}$ oder

$$C_{Cl_2} = 10 k.$$

Die Resultate sind nachstehend in einer kleinen Tabelle zusammengestellt:

Temp. in °C	k	Chlor in Volumproz.	Sauerstoff
50	0.03	0.3	99.7
150	0.4	4.0	96.0
250	1.9	17.6	82.4
350	5.3	40.8	59.2
450	10.6	63.5	36.5
550	17.4	79.3	20.7
650	25.3	88.0	12.0
700	29.5	90.6	9.4
750	35.9	93.3	6.7

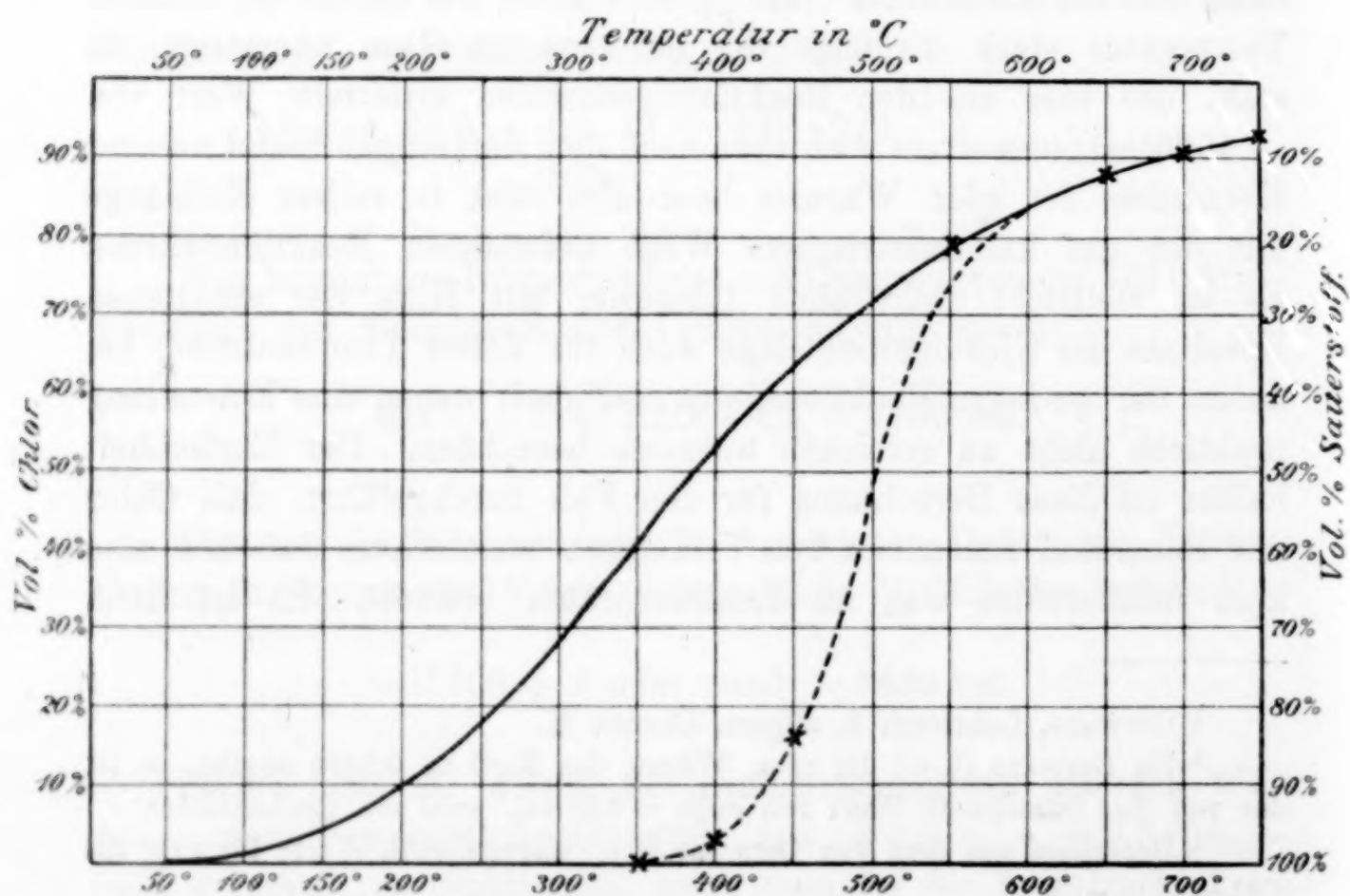


Fig. 1.

In der graphischen Darstellung gibt die ausgezogene Linie die theoretische Gleichgewichtslage an, während die gestrichelte Linie zeigt, wie weit die nach etwa 10stündiger Einwirkung von Sauerstoff auf Magnesiumchlorid erhaltenen Zahlen bei niederen Temperaturen noch von der Gleichgewichtslage entfernt sind.

Es hat zunächst vielleicht etwas Überraschendes, daß das Gleichgewicht sich schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur so stark nach der Chlorseite hin verschiebt, da doch nach den eingangs erwähnten Versuchen von GAY-LUSSAC und THÉNARD Chlor gerade bei sehr hoher Temperatur auf Magnesia einwirken soll. Man kann sich aber folgendes vorstellen: Die genannten Forscher arbeiteten zunächst bei einer mittleren Temperatur mit schlechtem Erfolg. Als sie dann die Temperatur steigerten, wurde die Reaktionsgeschwindigkeit so erhöht, daß trotz der ungünstigen Gleichgewichtslage doch immer noch ein besserer Erfolg erzielt werden konnte. Die Überführung der Magnesia durch Chlor in Magnesiumchlorid ist aber auf alle Fälle eine mißliche Sache, da sich Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewicht entgegenarbeiten. Genügt doch bei beispielsweise 750° schon ein Sauerstoffgehalt des einwirkenden Chlors von 7% , um es vollständig wirkungslos zu machen. Glücklicher ist hier die Praxis daran, die die entgegengesetzte Reaktion zu verwirklichen strebt. Hier arbeiten sich Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewicht gegenseitig in die Hände. Will man aus den erhaltenen Gleichgewichtszahlen Schlüsse auf die in der Praxis zu wählenden Temperaturen ziehen, so ist vor allem zu bedenken, daß die Praxis die Gase nicht unbeschränkt lang auf das Chlorid einwirken lassen kann. Je geringer also die Reaktionsgeschwindigkeit ist, desto weiter werden die erhaltenen Werte hinter den theoretisch möglichen zurückbleiben. Auch der vollkommenste Anreicherungsprozeß wird wohl kaum so hohe Werte erzielen können, wie sie beispielsweise die, durch die gestrichelte Linie (Fig. 1) gekennzeichneten Resultate darbieten. Immerhin zeigt der Gang eben dieser Linie, von welcher Temperatur an überhaupt erst an eine praktische Ausführbarkeit der Zerlegung zu denken ist. Ein Vergleich mit den eingangs erwähnten Temperaturen der Praxis lehrt nun zunächst, daß LUNGE'S Temperaturangabe von 450° viel zu niedrig gegriffen ist. Bei dieser Temperatur ist noch nicht einmal theoretisch eine quantitative Umsetzung möglich, geschweige denn praktisch. SOLVAY'S Angabe hingegen, der bei schätzungsweise 750° eine Umsetzung von 50% annimmt, scheint durchaus wahrschein-

lich. Die enorm hohen Temperaturen endlich, die bei dem WELDON-PÉCHINEY-Verfahren für nötig gehalten werden, haben ihre Ursache offenbar in Fragen rein mechanischer Natur. Es wird, wie schon oben kurz skizziert, bei diesem Verfahren gleich von vornherein Magnesia zu der Chlormagnesiumlauge zugefügt. Da nun fernerhin beim Erhitzen dieses wasserhaltigen Gemisches durch das entweichende Wasser eine Menge Chlor als Salzsäure abgespalten wird, so ist bereits bei Beginn der Operation mehr Oxyd als Chlorid vorhanden. Natürlich wird das an der Oberfläche vorhandene Chlor zuerst abgespalten. Zur vollständigen Entchlorung aber muß die Luft in die porösen Klumpen eindringen. Das daselbst freiwerdende Chlor stagniert nun in den Poren und kann nur durch sehr gesteigerte Temperatur, welche die Diffusionsgeschwindigkeit aller beteiligten Gase erhöht, ausgetrieben werden. Theoretisch ist die SOLVAYSche Arbeitsweise vorzuziehen, sie bietet aber praktisch größere Schwierigkeiten und zwar hauptsächlich deshalb, weil eine billige Darstellungsweise des wasserfreien Chlormagnesiums bis jetzt noch nicht gefunden worden ist.

Zweiter Teil.

Über die Einwirkung von Wasserdampf auf Chlormagnesium.

Läßt man Wasserdampf auf Chlormagnesium einwirken, so wird Salzsäure abgespalten und Magnesia bleibt zurück. Diese Reaktion beginnt bei verhältnismäßig niedriger Temperatur, so daß schon beim Eindampfen einer konzentrierten Magnesiumlauge reichliche Mengen von Salzsäure entweichen. DAVY und GRAHAM wußten dies bereits und auch die Technik versuchte bald diese Reaktion praktisch durchzuführen. Versuche im größeren Maßstabe wurden zuerst von GAMBLE und SONS in St. Helens im Jahre 1869 ausgeführt. Sie erhitzten konzentrierte Lösungen von Magnesiumchlorid in Muffelöfen angeblich mit vorzüglichem Erfolg. Das Verfahren wurde aber bald wieder aufgegeben, weil kein Ofenmaterial der flüssigen Lauge auf die Dauer standhielt. Die nun folgenden Verfahren sind mutatis mutandis identisch mit den im ersten Teil der Arbeit für die Gewinnung von Chlor beschriebenen. Man glaubte die Abspaltung von Salzsäure durch Zusatz fremder Stoffe, wie Sand, Ton, Infusorienerde usw. befördern zu können, gelangte aber auch hier schließlich zu einer dem WELDON-PÉCHINEY-Verfahren

ganz analogen Arbeitsweise, indem man überhitzten Wasserdampf über ein Magnesia-Magnesiumchloridgemisch leitete. Die Verwendung wasserfreien Chlormagnesiums nach Analogie des früher beschriebenen SOLVAY-Verfahrens ist hier natürlich ganz ausgeschlossen, da das wasserfreie Chlorid selbst nur durch Entwässerung im Salzsäurestrom zu erhalten ist.

Die Reversibilität der Einwirkung von Wasserdampf auf Chlormagnesium und von Salzsäure auf Magnesia ist außer Frage. Im folgenden soll der nähere Reaktionsmechanismus, sowie die Lage der in Betracht kommenden Gleichgewichte einer Prüfung unterzogen werden.

Chlormagnesium bildet eine ganze Reihe von Hydraten. Unterhalb 0° existieren nach VAN'T HOFF und MEYERHOFFER¹ $\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ sowie eine α - und β -Modifikation von $\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Das gewöhnliche Hydrat des Chlormagnesiums $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ existiert stabil zwischen -3.4 bis $+116.67^{\circ}$. Bei der letzteren Temperatur geht es in $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ über, welches seinerseits bis 181 oder 182° stabil ist und sich hier in das Bihydrat $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ umwandelt. Die obere Existenzgrenze dieses Hydrats läßt sich nicht mehr feststellen, da bei diesen Temperaturen die Lösung Salzsäure abspaltet und sich basische Salze bilden. Auch ist nicht bekannt, ob dieses Bihydrat direkt in wasserfreies Chlorid übergeht oder ob sich erst noch eine Zwischenstufe, ein Monohydrat bildet. Dies soll zunächst hier untersucht werden. Leitet man einen Strom getrockneter Salzsäure bei 140° über das Tetrahydrat, so verlangsamt sich nach VAN'T HOFF¹ die Wasserabgabe bedeutend, sobald sie bis zu der Verbindung $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fortgeschritten ist. Es wurde also dieser Versuch hier fortgesetzt und beobachtet, ob bei der Zusammensetzung $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wieder eine Änderung in der Schnelligkeit der Wasserabgabe stattfindet. 0.2 — 0.3 g Chlorid der durchschnittlichen Zusammensetzung $\text{MgCl}_2 + 5.92\text{H}_2\text{O}$ zeigten nach 4 bis 6stündiger Entwässerung bei 135° keine weitere Gewichtsabnahme mehr. Der Gesamtwasserverlust betrug im Mittel aus drei Versuchen 44.1% . Dies entspricht 4.94 Molen H_2O , so daß in der Tat $\text{MgCl}_2 + 0.98\text{H}_2\text{O}$ zurückgeblieben ist. Man kann übrigens schon bei beträchtlich niedrigerer Temperatur die Entwässerung bis zu demselben Punkte treiben. Bei 111° war die Entwässerung bei Anwendung gleicher Substanzmengen wie vorher nach etwa 12 bis

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 27, 90.

14 Stunden vollständig beendet. Im Mittel blieb hier $\text{MgCl}_2 + 1.04\text{H}_2\text{O}$ zurück. Es existiert somit ein bisher in der Literatur noch nicht erwähntes siebentes Hydrat des Chlormagnesiums, nämlich das Monohydrat $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Eingehendere Untersuchungen über die Vorgänge, welche sich bei der Einwirkung von Wasser auf erhitztes Chlormagnesium abspielen, liegen trotz der Unsumme von Patenten, die sich auf diese Reaktion beziehen, nicht vor. Zwar glaubt ESCHHELLMANN¹ gefunden zu haben, daß sich zwischen 250 und 350° eine molekulare Verbindung der Zusammensetzung $[2\text{MgO} \cdot 4\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ bilde. Doch sind seine Versuche in keiner Hinsicht beweisend. Er untersuchte die Rückstände, die beim Verdampfen einer Chlormagnesiumlösung zurückblieben und da er zwischen 250 und 350° einen Rückstand von annähernd obiger Zusammensetzung erhielt, glaubte er diesen als eine einheitliche Verbindung ansehen zu dürfen, wozu natürlich nicht die geringste Berechtigung vorliegt. Die Angabe KOSMANNs² endlich, daß sich bei der Chlormagnesiumzersetzung eine Zwischenstufe der Formel $\left[\frac{\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{2\text{MgO} \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2} \right]$ bilde, braucht, da sie sich auf keinerlei Experimente stützt, sondern sich nur darauf beruft, daß ein analog konstituiertes Kupfersalz(!) der Atakamit existiere, wohl kaum ernsthaft diskutiert zu werden.

Es soll hier zunächst untersucht werden, welche Verbindungen des Chlormagnesiums resp. seiner Zersetzungsprodukte sich mit Salzsäure und Wasserdampf bei verschiedenen Temperaturen im Gleichgewicht befinden. Zur Ausführung dieser Versuche wurde ein einseitig geschlossenes Glasrohr mit etwas konz. MgCl_2 -Lösung beschickt, das offene Ende des Glasrohres mit einem mehrere Zentimeter langen, losen Asbestpfropfen verschlossen und das Ganze längere Zeit gleichmäßig auf eine bestimmte Temperatur erhitzt. Durch den Asbestpfropfen sollte die Diffusion vermieden werden, so daß sich zwischen der schließlich zurückbleibenden festen Masse und dem darüber befindlichen Gasgemisch das Gleichgewicht herstellen konnte. Die Sachlage ist nun die: Wählt man die Temperatur so hoch, daß neben der Gasphase keine Lösung mehr, sondern nur noch feste Phasen vorhanden sind, so müssen, falls das Wasser der Lösung zu einer vollständigen Umsetzung nicht ausreicht, mindestens

¹ *Chem. Ind.* 1889, 2.

² *Verhandlg. z. Beförderung d. Gewerbeleißes* 1891, S. 61.

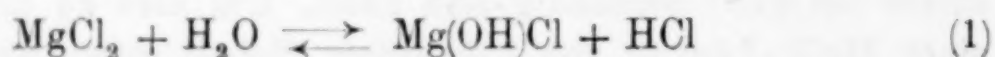
zwei feste Phasen im Rückstande sein. Da man ferner das gegenseitige Mengenverhältnis derselben durch Zugabe von Wasser oder Salzsäure beliebig variieren kann, so kann man, falls die eine oder die andere Phase Konstitutionswasser enthält, durch Kombination verschiedener bei gleicher Temperatur erhaltener Rückstände Schlüsse über die einzelnen Komponenten derselben ziehen. Die folgenden Versuche mögen dies erläutern. Ein erster bei 475° erhaltener Rückstand hatte die summarische Zusammensetzung: $\text{MgCl}_2 = 64.52\%$, $\text{MgO} = 24.2\%$, $\text{H}_2\text{O} = 11.3\%$. Bezieht man seinen Wassergehalt auf das Chlorid, so erhält man: $\text{MgCl}_2 + 0.94 \text{H}_2\text{O}$ neben MgO . Wird er auf das Oxyd bezogen, so ergibt sich: $\text{MgO} + 1.08 \text{H}_2\text{O}$ neben MgCl_2 (wasserfrei). Ein zweiter Rückstand, bei dem die Umsetzung weniger weit getrieben war, enthielt: $\text{MgCl}_2 = 76.7\%$, $\text{MgO} = 16.1\%$, $\text{H}_2\text{O} = 7.2\%$. Hier erhält man einerseits $\text{MgCl}_2 + 0.49 \text{H}_2\text{O}$ neben MgO oder $\text{MgO} + 1.00 \text{H}_2\text{O}$ neben wasserfreiem MgCl_2 . Übereinstimmung aus beiden Versuchen ergibt nur die letztere Gruppierung, so daß die beiden Körper $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und wasserfreies MgCl_2 die beiden festen Phasen bei 475° sein könnten. Nun ist es aber unwahrscheinlich, daß Magnesiumhydrat bei dieser Temperatur noch beständig ist. Ein Versuch, bei welchem reines $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in einer Wasserdampfatosphäre erhitzt wurde, zeigte, daß dieser Körper zwar bei 300° noch kein Wasser abgibt, jedoch bei einer wenig höheren Temperatur schon stark zu dissoziieren anfängt. Bei 350° dissoziieren unter diesen Verhältnissen bereits ca. 0.3 Mole und bei längerem Erhitzen auf 400° ist er beinahe ganz wasserfrei. Ebenso verblieb bei längerem Überleiten überhitzten Wasserdampfes über auf 475° erhitztes Chlormagnesium ein Rückstand, der in der Hauptsache aus MgO bestand. Die vermeintlichen Komponenten des bei 475° erhaltenen Rückstandes sind hier nach für sich bei dieser Temperatur beide schon wasserfrei. Zur Erklärung des noch vorhandenen Wassergehaltes ist man somit genötigt, eine Doppelverbindung zwischen beiden anzunehmen. Aus dem Versuch 1 geht unzweideutig hervor, daß dies nur ein Magnesiumchlorhydrat der Formel $\text{MgCl}_2 \cdot \text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder halbiert $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ sein kann. Bei Versuch 2 ist neben dieser Verbindung noch wasserfreies MgCl_2 als zweite Phase vorhanden. Eine weitere Frage ist die, ob neben diesen beiden auch gleichzeitig noch MgO als feste Phase bei 475° beständig sein kann. Um dies zu prüfen, wurde zu einer MgCl_2 -Lösung von bekanntem Gehalt etwas weniger als 1 Mol Magnesiumhydrat zugegeben und das Gemisch wieder auf 475° er-

hitzt. Im Rückstande verblieben 62.6 % MgCl_2 , 25.7 % MgO und 11.7 % H_2O . Diese Zusammensetzung entspricht wieder einer Verbindung $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ neben noch etwas MgCl_2 . Es war also trotz des von Anfang an zugesetzten Hydroxyds die Zersetzung nicht über das Chlorhydrat hinausgegangen, woraus zu folgern ist, daß bei 475° neben HCl sich kein MgO im Gleichgewicht befinden kann. Dies folgt auch aus der Phasenregel. Da zwei Bestandteile vorhanden sind, MgCl_2 und H_2O , ferner drei Phasen, die Gasphase und die beiden festen MgCl_2 und $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$, so besteht nur eine Freiheit. Nimmt man aber noch eine vierte Phase MgO an, so existiert gar keine Freiheit mehr. Mithin kann MgO nur bei einer einzigen Temperatur neben $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ im Gleichgewicht beständig sein. Dies ist die Zersetzungstemperatur des Chlorhydrats.

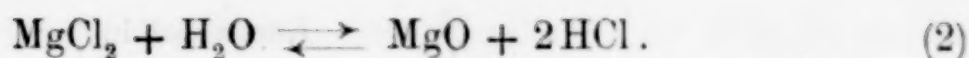
Gleiche Versuche wurden noch bei anderen Temperaturen angestellt. Die Resultate sind:

Temp. in °	Rückstand in %:		
	MgCl_2	MgO	H_2O
250	78.2	5.1	16.7
300	72.9	17.6	9.5
350	77.7	15.0	7.3
400	64.3	24.1	11.6
600	44.8	54.4	0.8

Die bei 400 und 350° erhaltenen Rückstände zeigen eine gleiche Zusammensetzung wie der eben untersuchte. Auch ihr Wassergehalt entspricht der Verbindung $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ neben wasserfreiem MgCl_2 . Bei 300° ist jedoch ein größerer Wassergehalt vorhanden. Da er aber keiner einfachen molekularen Verbindung entspricht, so lassen sich von hier ab keine bestimmten Schlüsse mehr auf die Zusammensetzung der Rückstände ziehen. Bei 600° hat sich das Chlorhydrat bereits zersetzt. Um die Zersetzungstemperatur desselben genauer zu bestimmen, wurde von 475° anfangend die Temperatur von Versuch zu Versuch gesteigert bis ein Rückstand erhalten wurde, der weniger als 1 Mol Wasser, berechnet auf das vorhandene MgO enthält. Es ergab sich, daß die gesuchte Temperatur zwischen 500 und 510° liegt. Innerhalb des untersuchten Gebietes lassen sich nun zwei Reaktionsgleichungen aufstellen. Zwischen ungefähr 350—505° besteht das Gleichgewicht:



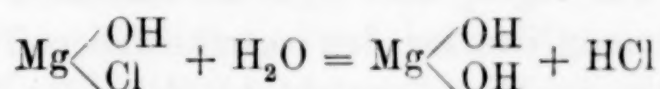
oberhalb 505° dagegen das Gleichgewicht:



Die zugehörigen Konstanten lauten dann für (1) $k = \frac{C_{\text{HCl}}}{C_{\text{H}_2\text{O}}}$ für

(2) $k = \frac{C_{\text{HCl}}^2}{C_{\text{H}_2\text{O}}}$. Die eben entwickelten Verhältnisse gelten nur für die Gleichgewichtslage.

Durch einen Überschufs von Wasserdampf kann man natürlich auch unterhalb von 505° die Zersetzung weiter als bis zum Chlorhydrat treiben. Besonders interessant würde sich dabei die Frage gestalten, ob eine vollständige Zersetzung schon bei 300° ausführbar wäre. Denn da, wie oben gezeigt wurde, diese Temperatur noch in das Beständigkeitsgebiet des Magnesiumhydrats gehört, so müßte hier schliesslich eine Zersetzung in HCl und $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nach der Gleichung:



stattfinden. Es zeigte sich nun, daß das Chlorhydrat bei 300° gegen Wasserdampf verhältnismässig sehr beständig ist, so daß praktisch die Reaktion über diese Verbindung nicht hinausgeht. Immerhin gibt dieselbe etwas Salzsäure ab. Ein Versuch, bei dem etwa 10 Stunden lang ein kräftiger Strom überhitzten Wasserdampfs über auf 300° erhitztes Chlorhydrat geleitet wurde, ergab einen Rückstand von 51.6% MgCl_2 , 33.6% MgO und 14.8% H_2O . Diese Zusammensetzung entspricht etwa 0.5 Mol $\text{Mg}(\text{OH})_2$ neben 1 Mol $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$, so daß, wenn auch sehr schwer, obige Reaktion doch in der Tat zu verwirklichen ist. Oberhalb 300° aber zersetzt sich, wie schon erwähnt, das Chlorhydrat vollständig in überschüssigem Wasserdampf. Hier bleibt MgO zurück und es fragt sich, wie diese Reaktion aufzufassen ist. Würde einfach die Reaktion $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl} = \text{MgO} + \text{HCl}$ stattfinden, so wäre dies lediglich eine Dissoziation, wobei der übergeleitete Wasserdampf nur die Rolle eines indifferenten, an der Reaktion nicht beteiligten Gases spielen würde. Dann müßte aber auch jedes andere indifferente Gas die gleiche Wirkung ausüben. Bis zu einem gewissen Grade ist dies wirklich der Fall. Es wurden Versuche durch Überleiten von Stickstoff angestellt. Bei 300° zeigte sich keine Veränderung. Bei höherer Temperatur dagegen ging Salzsäure aber auch Wasser weg. Es wurden beispielsweise ausgehend von einer Substanz der Zusammensetzung 62.2% MgCl_2 , 25.9% MgO , 11.9% H_2O folgende Rückstände erhalten:

Temp. in °	Rückstand in %:		
	MgCl ₂	MgO	H ₂ O
400	58.7	40.0	1.3
500	43.2	56.8	—

Beim ersten Versuche war somit HCl und H₂O im Verhältnis von 2.6 : 1 Volumproz. und im zweiten im Verhältnis 1.9 : 1 Volumproz. entwichen. Der Weggang von Wasser zeigt, daß die Zersetzung nicht durch die oben aufgestellte Gleichung ausgedrückt werden kann. Man muß vielmehr folgende Annahme machen: Es wirken zuerst 2 Mole Chlorhydrat auf einander ein unter Bildung von MgO, MgCl₂ und H₂O nach: $2\text{Mg(OH)Cl} = \text{MgO} + \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Ein Teil des gebildeten Wassers wirkt jetzt wieder auf MgCl₂ ein nach: $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Mg(OH)Cl} + \text{HCl}$ usw. bis schließlich ein wasserfreies Gemenge von MgCl₂ und MgO zurückbleibt.

Zur Bestimmung des bei den verschiedenen Temperaturen mit den festen Phasen im Gleichgewicht befindlichen Verhältnisses von HCl und H₂O wurde eine ähnliche Versuchsanordnung wie bei den

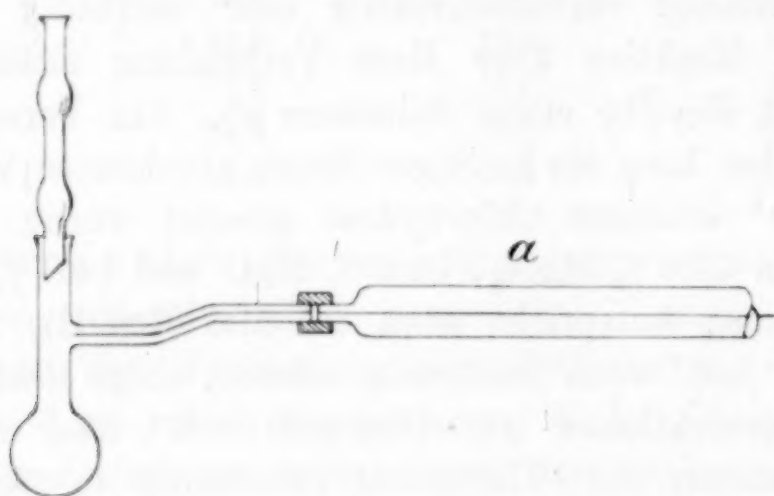


Fig. 2.

früher beschriebenen Versuchen mit Sauerstoff gewählt. Zwei Punkten war hier jedoch besonderes Augenmerk zu schenken. Es mußte erstens jede Kondensation von Wasserdampf in den aus dem Ofen ragenden Teilen der Porzellankapillaren vermieden werden und zweitens war zur Verhinderung von Chlorbildung die Anwesenheit von Luft im Reaktionsraum vollständig auszuschließen. Letzteres liefs sich durch folgende Arbeitsweise erreichen. Es wurde etwas konz. MgCl₂-Lösung in das Porzellangefäß gesaugt und nun der Ofen angeheizt. Sobald die Temperatur so hoch gestiegen war, daß aus beiden Kapillaren reichliche Mengen von HCl und H₂O entwichen, wurde die eine Kapillare durch einen gut schließenden Glas-

stopfen verschlossen. An die andere Kapillare „a“ (Fig. 2) wurde bei den Versuchen über 300° ein mit einem seitlichen Stutzen versehenes Kölbchen angeschlossen, in dem Salzsäure während des ganzen Versuches im Sieden erhalten wurde. Der Zweck dieser Anordnung ist ohne weiteres ersichtlich. Es herrschte so im Reaktionsraum stets Atmosphärendruck, dessen Regulierung lediglich durch Aus- oder Eintritt der zum Gleichgewicht nötigen Gase HCl und H₂O bewirkt wurde, während die Diffusion von Luft vermieden war. Nach Beendigung eines Versuches wurde das Kölbchen entfernt, ein Teil des HCl, H₂O-Gemisches durch einen Strom trockenen Stickstoffs in einen GEISSLERSchen Kaliapparat übergeführt. Aus der Gewichtszunahme dieses Apparates erhielt man zunächst die Gesamtmenge und aus dieser durch Titration der vorhandenen Salzsäure die einzelnen Mengen an HCl und H₂O. Es wurden zunächst Versuche zwischen 350 und 700° ausgeführt. Da die Gleichgewichtslage von beiden Seiten geprüft werden sollte, war bei den Versuchen bis zu 500° folgendermaßen zu verfahren: Einmal wurde das beim Verdampfen einer MgCl₂-Lösung schliesslich zurückbleibende Gasgemisch untersucht (Versuch 1). Bei den entsprechenden Gegenversuchen wurde dann HCl-Gas über den Rückstand von 1 geleitet, nachdem über denselben noch einige Zeit bei 300° Wasserdampf geblasen worden war (Versuch 2). Versuche bei höherer Temperatur wurden jedoch nur von einer Seite und zwar von MgCl₂ ausgehend ausgeführt, da es bei den Gegenversuchen trotz größter Sorgfalt nicht gelang, ein vollständig chlorfreies Gasgemenge zu erhalten.

Die erhaltenen Resultate sind:

Temp. in °		HCl in Volumproz.	H ₂ O in Volumproz.
350	I	69.7	30.3
		68.2	31.8
	II	70.2	29.8
		69.5	30.5
	Im Mittel:	69.4	30.6
400	I	62.1	37.9
		61.7	38.3
	II	62.8	37.2
		62.0	38.0
	Im Mittel:	62.15	37.85

Temp. in °		HCl in Volumproz.	H ₂ O in Volumproz.
500	I	48.8	51.2
		49.2	50.8
	II	51.9	48.1
		51.0	49.0
	Im Mittel:	50.2	49.8
530		53.7	46.3
600		74.0	26.0
		76.2	23.8
	Im Mittel:	75.1	24.9
700		91.1	8.9
		89.3	10.7
	Im Mittel:	90.2	9.8

Schliesslich wurden auch noch einige Versuche bei niedrigerer Temperatur ausgeführt. Bei allen wurde von MgCl_2 ausgegangen. Zwar bieten die erhaltenen Zahlen wenig Interesse, da es nicht gewährleistet ist, ob sie einer wirklichen Gleichgewichtszusammensetzung entsprechen, doch mögen sie der Vollständigkeit halber mitgeteilt werden. Bei den Versuchen unter 250° wurde das Porzellangefäß durch ein Glasgefäß, das die gleiche Gestalt, aber einen gröfseren Inhalt, etwa 500 ccm, besafs, ersetzt. Die Erhitzung dieses Gefäßes erfolgte durch einen doppelwandigen Metallmantel, der durch geeignete Siedesubstanzen auf konstanter Temperatur gehalten wurde.

Temp. in °	HCl in Volumproz.	H ₂ O in Volumproz.
183	0.8	99.2
200	1.7	98.3
213	7.9	92.1
250	21.0	79.0
300	66.5	33.5

In der folgenden Figur 3 sind sämtliche Resultate graphisch aufgezeichnet. Die gestrichelte Linie verbindet die Punkte, deren Gleichgewichtslage fraglich ist. Das starke Anwachsen der HCl-Konzentration zwischen 200 und 300° ist jedenfalls auf Rechnung der zunehmenden Reaktionsgeschwindigkeit zu setzen. Die von 350° an ausgezogene Linie entspricht der Gleichgewichtslage. Es ist bemerkenswert, daß die Salzsäurekonzentration von dieser Temperatur ab bis gegen 500° wieder abnimmt. Nach den früheren Entwicklungen liegt hier das Gleichgewicht:



mit der Konstante

$$k = \frac{C_{\text{HCl}}}{C_{\text{H}_2\text{O}}}$$

vor. Aus dem Kleinerwerden dieser Konstante mit steigender Temperatur folgt, daß die Wärmetönung der nach rechts verlaufenden

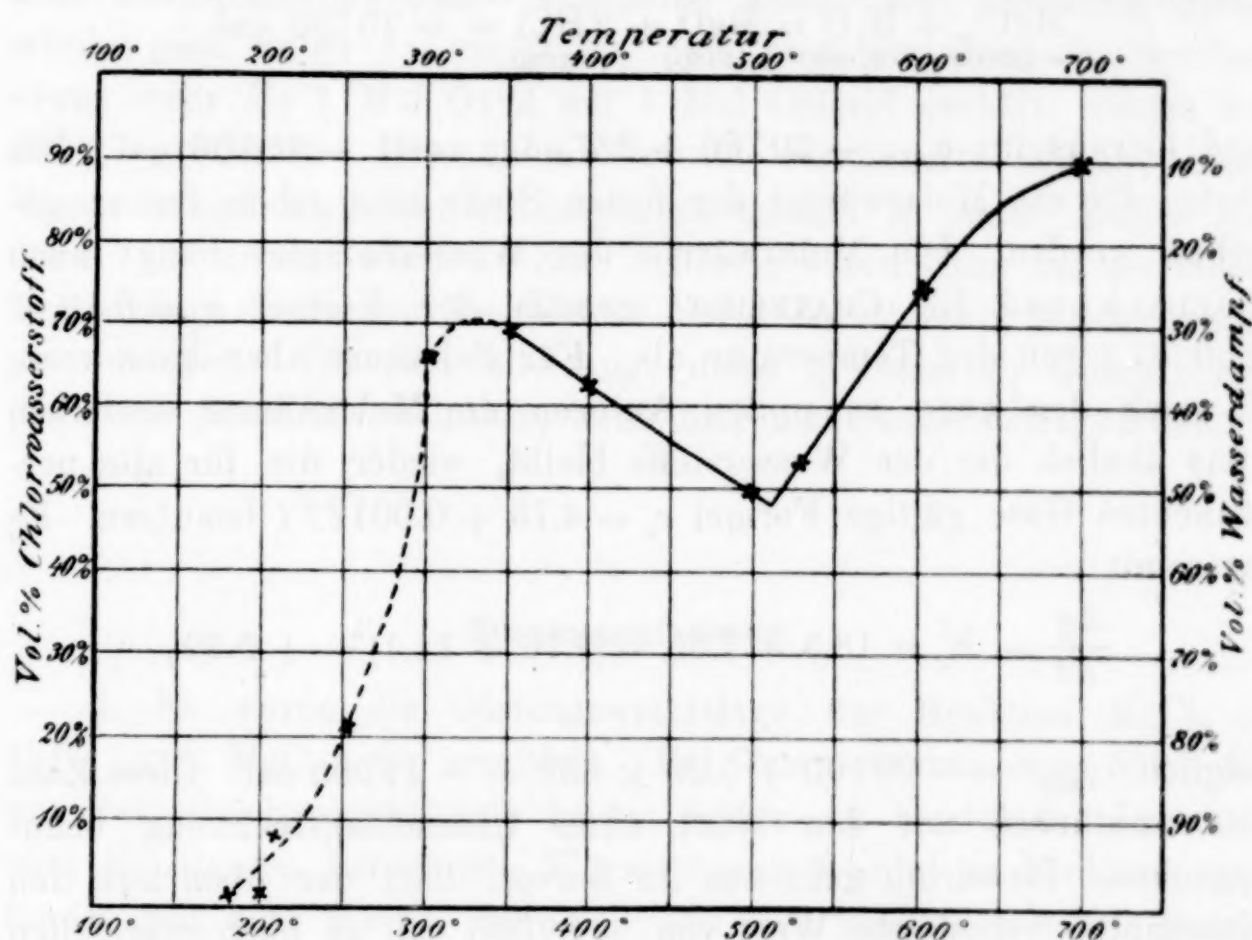


Fig. 3.

Reaktion positiv sein muß. Zur Berechnung derselben mögen die Konstanten von 400 und 500° benutzt werden. $k_{400} = \frac{62.15}{37.85} = 1.64$,

$$k_{500} = \frac{50.2}{49.8} = 1.01, \text{ folglich:}$$

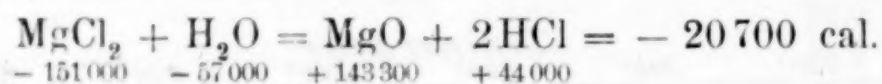
$$q_{450^\circ} = - \frac{4.6 (\log 1.01 - \log 1.64) \cdot 773 \cdot 673}{100} = + 5100 \text{ cal.}$$

Der Eintritt des zweiten Gleichgewichtes $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MgO} + 2\text{HCl}$ macht sich durch einen scharfen Knick in der Gleichgewichtslinie bemerkbar. Da von hier ab die Konzentration der Salzsäure mit steigender Temperatur zunimmt, muß die Wärmetönung der nach rechts verlaufenden Reaktion negativ sein. Die

Rechnung ergibt für 650°: $k_{600^\circ} = \frac{(75.1)^2}{24.9} = 226.5$, $k_{700^\circ} = \frac{(90.2)^2}{9.8} = 830.2$, folglich:

$$q_{650^\circ} = - \frac{4.6 (\log 830.2 - \log 226.5) \cdot 973 \cdot 873}{100} = - 22000 \text{ cal.}$$

Aus den kalorimetrischen Daten erhält man für $q_{(p)}$:



und hieraus für $q_{(v)}$: $- 20700 + 2 T$ oder rund $- 20100 \text{ cal.}$ Die Daten für die Molarwärme der festen Stoffe sind schon früher gegeben worden. Die Molarwärme des Wasserdampfes hängt nach MALLARD und LE CHATELIER¹ gemäß der Formel $c_v = 5.78 + 0.00287 t$ von der Temperatur ab. Für Salzsäure aber kann man, da nach den eben genannten Autoren die Molarwärme derselben stets ähnlich der des Wasserstoffs bleibt, wieder die für alle permanenten Gase gültige Formel $c_v = 4.76 + 0.00122 t$ benutzen. Es ist somit

$$\frac{dq}{dt} = \Sigma c = 18.5 + 7.65 - (9.76 + 11.1) = + 5.29,$$

folglich: $q_{650^\circ} = - 20100 + 5.29 \times 632 = - 17000 \text{ cal.}$ Diese Zahl kann natürlich nur den Wert einer Überschlagsrechnung beanspruchen. Immerhin geht aus ihr hervor, daß der oben aus den Konstanten berechnete Wert von $- 22000 \text{ cal.}$ zu hoch ausgefallen ist. Ich bin geneigt, diesen übrigens nicht sehr erheblichen Fehler auf Rechnung der Ungenauigkeit zu setzen, die einer Differenzbestimmung von wenig Wasser neben verhältnismäßig viel Salzsäure notwendigerweise anhaften muß.

Im Hinblick auf die stark endotherme Reaktion $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{MgO} + 2\text{HCl}$ hatte es bisher etwas Befremdendes, daß Chlormagnesium schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur leicht Salzsäure abspaltet². Auf Grund der vorliegenden Untersuchung hat man die Erklärung hierfür darin zu suchen, daß der endothermen Endreaktion exotherme Reaktionen vorausgehen, bei denen gleichfalls Salzsäure frei wird. Wenn nun die Technik, wie

¹ NERNST, Theoret. Chemie, S. 48.

² Vergl. FISCHER, „Zur Kenntnis der Wärmeausnutzung in d. chemischen Industrie“, Zeitschr. angew. Chem. 1888, 549.

beispielsweise im WELDON-PÉCHINEY-Verfahren, gleich von Anfang an Oxyd zu dem Chlorid zumischt, so verhindert sie zwar den Eintritt dieser exothermen Reaktionen. Sie erreicht aber, abgesehen davon, daß das feste Oxychlorid der praktischen Handhabung weniger Schwierigkeiten entgegenstellt als flüssiges Chlorid, noch den Erfolg, daß sie das Gemisch zunächst ohne großen Salzsäureverlust ziemlich weit entwässern und dann bei höherer Temperatur eine konzentriertere Säure herstellen kann. Am zweckmäßigsten würde man dabei so verfahren, daß man ein Gemisch, welches etwas mehr als 1 Mol Oxyd auf 1 Mol Chlorid enthält, zuerst bei 300° entwässert. Hierauf müßte die zerkleinerte Masse, ohne Wasserdampf überzuleiten möglichst schnell in einer Muffel auf etwa 700° erhitzt werden. Zum Schlusse wären dann bei derselben Temperatur die letzten Reste von Chlorid durch wenig Wasserdampf zu zersetzen. Ob sich allerdings diese gesonderten Operationen praktisch durchführen lassen, kann hier nicht untersucht werden.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Gleichgewichtslage der Reaktion $\text{MgCl}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{MgO} + \text{Cl}_2$ ermittelt. Bei Temperaturen von 550° an war das Gleichgewicht von beiden Seiten zu erreichen. Die aus zwei Konstanten berechnete Wärmetönung wurde im Einklang gefunden mit dem Werte, der sich aus den kalorimetrischen Daten ermitteln liefs. Es war so möglich, die Reaktionsisothermen auch für diejenigen Temperaturen rechnerisch zu bestimmen, bei denen der geringen Reaktionsgeschwindigkeit wegen das Gleichgewicht experimentell nicht zu erreichen war.

2. Es wurde die Einwirkung von Wasserdampf auf Chlormagnesium zwischen 350—700° genauer untersucht. Zwischen etwa 350 bis 505° stellt sich ein Gleichgewicht $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{OH})\text{Cl} + \text{HCl}$ ein, dessen Reaktionsisothermen mit steigender Temperatur kleiner werden. Die Hälfte der Salzsäure spaltet sich also bei der Chlormagnesiumzersetzung exotherm ab. Dies liefert die Erklärung dafür, daß diese Abspaltung schon bei niedriger Temperatur vor sich geht. Zwischen 500—510° liegt die Zersetzungstemperatur des Chlorhydrats $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$. Oberhalb dieser Temperatur stellt sich das Gleichgewicht $\text{MgCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$

$\text{MgO} + 2\text{HCl}$ ein, dessen Reaktionsisothermen nun auch gemäß der endothermen Wärmetönung der nach rechts verlaufenden Reaktion mit steigender Temperatur größer werden.

Vorstehende Untersuchung wurde auf Anregung des Herrn Prof. DIEFFENBACH ausgeführt, dem ich für das meiner Arbeit stets entgegengebrachte Interesse auch hier meinen herzlichsten Dank aussprechen möchte.

Darmstadt, Chem.-techn. u. elektroch. Institut d. techn. Hochschule, Mai 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. September 1906.

Über die Legierungen des Palladiums mit Gold.

Von

RUDOLF RUER.

Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel.

Palladium-Goldlegierungen kommen in der Natur vor. So enthält das bei Porpez in Brasilien in einem Eisenglanze vorkommende Ore pudre (faules Gold) nach BERZELIUS¹ 85.98% Au, 9.85% Pd und 4.17% Ag. Eine andere Palladium-Goldlegierung² ist bei Taguaril bei Subara gefunden und enthält nach SEAMON neben Spuren von Ag und Fe 91.06% Au und 8.21% Pd, entsprechend der Formel Au_6Pd .

Ferner finden sich noch folgende Angaben über Palladium-Goldlegierungen. Die Vereinigung von Gold und Palladium findet nach FISCHER³ ohne Feuererscheinung statt. Nach GRAHAM⁴ wirkt ein Goldgehalt von 50% in der Legierung noch nicht merklich auf das Absorptionsvermögen des Palladiums für Wasserstoff ein, denn eine so zusammengesetzte Legierung konnte als negativer Pol im Voltameter noch das 459.9fache ihres Volumens an Wasserstoff aufnehmen, während reines Palladium unter gleichen Verhältnissen das 956.3fache seines Volumens absorbierte. In dieser Hinsicht verhält sich also das Gold dem Silber sehr ähnlich und unterscheidet sich wie dieses erheblich vom Kupfer (siehe dort). Nach WOLLASTON⁵ besitzt das Palladium die Eigenschaft, die Farbe einer großen Quantität Goldes zu verdecken, die Legierung von 6 Teilen Gold mit einem Teil Palladium ist fast weiß. Nach CHENEVIX⁶ ist

¹ *Pogg. Ann.* 35, 514.

² MALLET, *Chem. News* 46, 216.

³ *Schweigger's Journ.* 51 (1827), 192.

⁴ *Pogg. Ann.* 138 (1868), 49.

⁵ *Neues allgem. Journ. d. Chemie von A. F. Gehlen* 5 (1805), 183.

⁶ *Neues allgem. Journ. d. Chemie von A. F. Gehlen* 1 (1803), 174.

eine Legierung aus gleichen Teilen Gold und Palladium grau, so hart wie Stabeisen, weniger duktil als die Metalle für sich und hat ein spezifisches Gewicht von 11.079. Nach Cock ist eine Legierung aus einem Teil Palladium und vier Teilen Gold weiß, hart und duktil.

Es erschien in Anbetracht einer von TAMMANN¹ aufgestellten Regel von Interesse, der Aufnahme der Schmelzdiagramme der Palladium-Kupfer- und Palladium-Silberlegierungen die Ausarbeitung des Schmelzdiagrammes der Palladium-Goldlegierungen folgen zu lassen. Kupfer, Silber, Gold bilden bekanntlich eine natürliche Elementengruppe im engeren Sinne, und die von TAMMANN aufgestellte Regel sagt aus: „dafs die Glieder einer solchen Gruppe mit einem beliebigen Elemente entweder alle Verbindungen bilden, oder dafs sich keines der Elemente der natürlichen Gruppe mit jenem Elemente verbindet.“

Es sei vorweggenommen, dafs in unserem Falle eine Bestätigung dieser Regel gefunden wurde.

Die Schmelzversuche wurden in derselben Weise ausgeführt, wie in der Mitteilung über Palladium-Kupferlegierungen² angegeben worden ist. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt, und im Schmelzdiagramm Fig. 1 in der üblichen Weise graphisch

Tabelle 1.

Palladiumgehalt in Gewichtsprozenten	Beginn der Kristallisation	Ende der Kristallisation	Intervall
0	1064°		
10	1271	1221°	50°
20	1373	1348	25
30	1425	1405	20
40	1459	1444	15
50	1481	1471	10
60	1499	1494	5
70	1512	1507	5
80	1524	1524	0
90	1534	1534	0
100	1541		

¹ Z. anorg. Chem. 49 (1906), 113.

² Z. anorg. Chem. 51 (1906), 223.

dargestellt. Es wurden sowohl Abkühlungs- wie Erhitzungskurven aufgenommen, erstere wurden bis 300° hinunter verfolgt.

Was die Form der Abkühlungskurven anbetrifft, so zeigten die der höheren Goldkonzentrationen (bis etwa 50% Au) keine Halte-

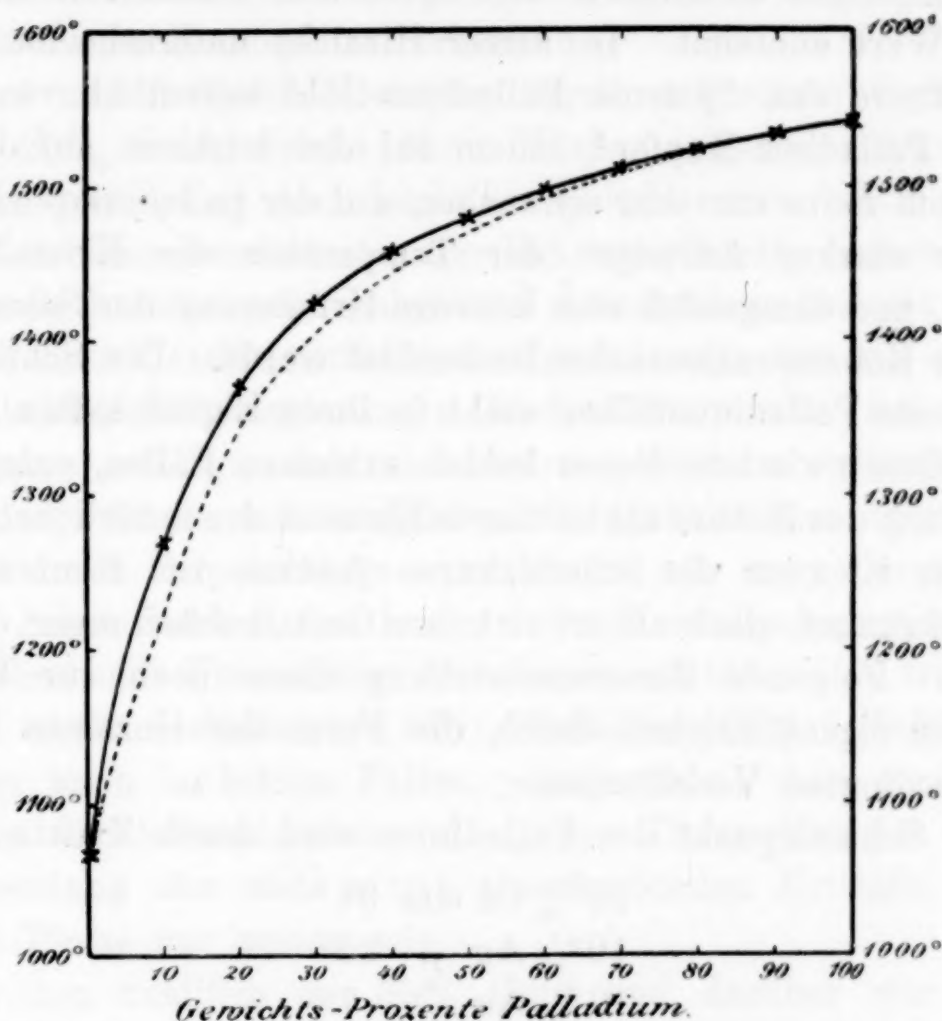


Fig. 1. Schmelzkurve der Palladium-Goldlegierungen.

punkte, sondern deutliche Kristallisationsintervalle, die mit wachsendem Palladiumgehalte immer kleiner wurden. Bei einem Gehalte von 60 und 70% Palladium betrug das Kristallisationsintervall nur noch ca. 5° , die Form der Abkühlungskurve kam also der eines reinen Stoffes sehr nahe. Bei einem Gehalte von 80 und 90% Palladium war kein Kristallisationsintervall mehr zu erkennen, indem die Form der Abkühlungskurven sich nicht mehr von der eines reinen Stoffes unterschied.

Die Gestalt der Schmelzkurve in Verbindung mit der eben beschriebenen Form der Abkühlungskurven läßt schließen, daß Palladium und Gold eine lückenlose Reihe von Mischkristallen miteinander bilden. Zur Annahme einer Verbindung zwischen Palladium und Gold liegt kein Grund vor.

Die Form der Schmelzkurve ist, wie bei den Palladium-Silber-

legierungen und im Gegensatze zu den Palladium-Kupferlegierungen konkav zur Konzentrationsachse gekrümmt. Auffallend ist das zuerst sehr starke Ansteigen der Temperatur des Kristallisationsbeginnes auf der palladiumarmen Seite, welches sich bei steigendem Palladiumgehalte allmählich verringert und schliesslich einen sehr kleinen Wert annimmt. In dieser Hinsicht unterscheidet sich die Schmelzkurve des Systems Palladium-Gold wesentlich von der des Systems Palladium-Kupfer¹, indem bei der letzteren auf der palladiumarmen Seite ein sehr schwaches, auf der palladiumreichen Seite ein sehr starkes Ansteigen der Temperatur des Kristallisationsbeginnes, und demgemäss eine konvexe Krümmung der Schmelzkurve gegen die Konzentrationsachse beobachtet wurde. Die Schmelzkurve des Systems Palladium-Silber steht in ihren Eigenschaften ungefähr in der Mitte zwischen diesen beiden extremen Fällen, entsprechend der Stellung des Silbers als mittleres Element der natürlichen Gruppe. Auch hier ist zwar die Schmelzkurve (konkav zur Konzentrationsachse) gekrümmt, doch nähert sich ihre Gestalt schon mehr der einer Geraden. Folgende Zusammenstellung diene noch zur Übersicht über diese eigentümlichen durch die Form der einzelnen Schmelzkurven bedingten Verhältnisse.

Der Schmelzpunkt des Palladiums wird durch Zusatz von

10% Cu um 94°

10% Ag „ 26°

10% Au „ 7°

erniedrigt.

10% Palladium erhöhen den Schmelzpunkt des

Cu um 7.0°

Ag „ 98.5°

Au „ 207.0°.

Wie schon bei der Beschreibung der Gestalt der Abkühlungskurven erwähnt ist, nimmt das Kristallisationsintervall bei steigendem Palladiumgehalte kontinuierlich ab, und ist bei einem Gehalte von etwa 80% Palladium so gut wie Null. Bei den Palladium-Kupferlegierungen finden wir dagegen das kleinste Kristallisationsintervall auf der palladiumarmen Seite. Gemeinsam ist beiden Systemen die im allgemeinen relativ geringe Grösse dieser Kristallisationsintervalle, wodurch sie sich von dem System Palladium-Silber mit seinen verhältnismässig beträchtlichen Kristallisationsintervallen unterscheiden.

¹ l. c.

Die Struktur der Schliffe der Palladium-Goldlegierungen stand im wesentlichen im Einklang mit den aus ihrem Diagramm gezogenen Schlüssen. Sie zeigten im ungeätzten Zustande ein vollkommen homogenes Aussehen. Auch im geätzten Zustande ließen sie entsprechend den kleinen Kristallisationsintervallen im allgemeinen einen hohen Grad von Homogenität erkennen.

Fig. 1 und 2 Tafel IV zeigen Reguli mit einem Gehalte von 10 resp. 20% Gold, welche durch Kochen mit konzentrierter Salpetersäure geätzt und dann leicht überpoliert waren. Wir erkennen in Fig. 1 schwarz umränderte, ziemlich scharfkantig begrenzte Polygone, deren Inneres mit zahlreichen Ätznäpfchen bedeckt ist. Es zeigt sich hier dieselbe auffallende Erscheinung, wie sie schon bei den Palladium-Silberlegierungen beobachtet worden ist. Da die Schmelzkurve aussagt, daß sich zuerst palladiumreichere Kristalle ausscheiden, und da mit steigendem Goldgehalte eine Abnahme des Angriffes durch Salpetersäure anzunehmen ist, so sollte man eine stärkere Angreifbarkeit des Inneren der Kristallpolygone und demgemäß eine helle Umrandung derselben erwarten. Das tritt jedoch erst bei einem Gehalte von 80% Palladium (Fig. 2 Tafel IV) ein. Immerhin kann in beiden Fällen, entsprechend dem geringen Betrage des Kristallisationsintervalles, der Unterschied in der Zusammensetzung der sich zuerst ausscheidenden Kristalle und der flüssigen Phase nur gering sein.

Bei den Schliffen mit 30% Gold und darüber war die Angreifbarkeit durch Salpetersäure so gering geworden, daß auch durch ein zehn Minuten lang fortgesetztes Kochen mit konzentrierter Salpetersäure keine Ätzung mehr zu erzielen war. Die folgenden Schliffe wurden daher mit verdünntem Königswasser geätzt. Fig. 3, 4 und 5 Tafel IV stellen derartig behandelte Schliffe mit 40, 50 und 70% Gold dar. Man erkennt in ihnen die im allgemeinen ziemlich scharfkantige Begrenzung der Kristallpolygone. (Bei den Palladium-Kupfer- und Palladium-Silberlegierungen zeigten die Kristallpolygone im allgemeinen abgerundete Ecken.) Die einzelnen Kristallpolygone sind sehr gleichmäßig von der Mitte bis zum Rande hin geätzt, zeigen also im Einklange mit dem geringen Betrage des Kristallisationsintervalles eine sehr homogene Zusammensetzung. Der Umstand, daß einige Polygone dem Ätzmittel größeren Widerstand geleistet haben und daher heller geblieben sind als andere, die durch das Ätzmittel stark angegriffen sind und demgemäß eine dunklere Färbung zeigen, ist darauf zurückzuführen, daß die Schliff-

fläche die einzelnen Kristalle in verschiedener Richtung durchschnitten hat. Diese Erscheinung zeigt sich auch bei reinen Metallen, speziell beim reinen Palladium (vgl. Fig. 2 der Tafel Palladium-Kupferlegierungen)¹. Fig. 6 Tafel IV stellt einen Schliff mit 90% Gold dar. Da durch Ätzen mit Königswasser kein deutliches Bild erzielt wurde, so wurde er mit Bromwasser behandelt. Auch hier ist die recht homogene Beschaffenheit und polygonale Struktur der Legierung deutlich zu erkennen.

Was die Farbe der Legierungen anbetrifft, so war dieselbe bei einem Gehalte von 10% Palladium schon fast weiß. Ihre Härte stieg mit zunehmendem Palladiumgehalte von der des Goldes, welche etwa $2\frac{1}{2}$ nach der Mohsschen Härteskala betrug, allmählich an, schien bei einem Gehalte von ca. 70% Palladium ein Maximum von etwa $3\frac{1}{2}$ zu erreichen, um bei weiterem Steigen des Palladiumgehaltes allmählich auf die Härte des Palladiums (ca. 3) zu sinken.

Wir sehen also, daß die Schmelzdiagramme der Systeme Palladium-Kupfer, Palladium-Silber, Palladium-Gold darauf hinweisen, daß keines der Elemente der natürlichen Gruppe Kupfer, Silber, Gold mit dem Palladium eine Verbindung eingeht, in Übereinstimmung mit der oben erwähnten von TAMMANN über die Verbindungsfähigkeit der Elemente untereinander aufgestellten Regel.

Das gleichartige Verhalten dieser drei Elemente gegenüber Palladium geht aber noch über diese Regel hinaus. Nach den Aussagen des Schmelzdiagrammes besteht nämlich zwischen jedem dieser Elemente einerseits und Palladium andererseits vollkommene Mischbarkeit, sowohl im flüssigen, wie auch im festen Zustande.

¹ Z. anorg. Chem. 51, Tafel II.

Göttingen, Institut für anorg. Chemie der Universität, Oktober 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Oktober 1906.

**Metallographische Mitteilungen aus dem Institut
für anorganische Chemie der Universität Göttingen.**

XXXVII.

Über die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen.

Von

W. GUERTLER.

I. Der Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Konstitution.

Mit 21 Figuren im Text.

Die elektrische Leitfähigkeit von Legierungen ist schon des öfters von verschiedenen Forschern studiert worden, doch ist es bislang nicht gelungen, Zusammenhang in die gefundenen Erscheinungen zu bringen, vor allem nicht, Beziehungen zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und der Konstitution der Legierungen zu erkennen. Schuld daran ist wohl zunächst, daß so häufig zur Zeit, wo die elektrischen Leitfähigkeitskurven grösstenteils aufgestellt wurden, eine klare Erkenntnis der Konstitution noch fehlte, ferner, daß die gefundenen Daten, anstatt zu elektrischen Leitfähigkeitskurven, zu Widerstandskurven vereinigt wurden, in denen, wie wir sehen werden, die vorhandenen Gesetzmässigkeiten sich verschleiern, und endlich drittens, daß das Fehlen einer führenden Theorie es jenen Forschern unmöglich machte, ihre Versuche systematisch zu leiten. Die Neigung, aus den gefundenen Knicken in den Leitfähigkeitskurven auf Verbindungen zu schliessen, und die vollständige Diskordanz zwischen ihren so aufgestellten Formeln und den durch sorgfältige Konstitutionsuntersuchungen sich ergebenden, hat dann allmählich das Vertrauen in die Existenz einfacher Beziehungen zwischen elektrischer Leitfähigkeit und Konstitution der Legierungen untergraben, ganz mit Unrecht, wie wir sehen werden.

Noch immer verdanken wir fast den gröfseren Teil des gesamten Versuchsmaterials auf diesem Gebiete den klassischen Arbeiten

MATTHIESSENS (1858—1867) (1),¹ der auch zum ersten Male versuchte, einen Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit und Konstitution der Legierungen zu finden.

Er teilte die Metalle in folgende zwei Gruppen ein:

Metalle, deren Leitfähigkeit durch	{	A wenig geändert wird
Zusatz eines andern Metalles . .		B sehr stark geändert wird.

*Typen der E. Leitf.
nach Matthiessen.*

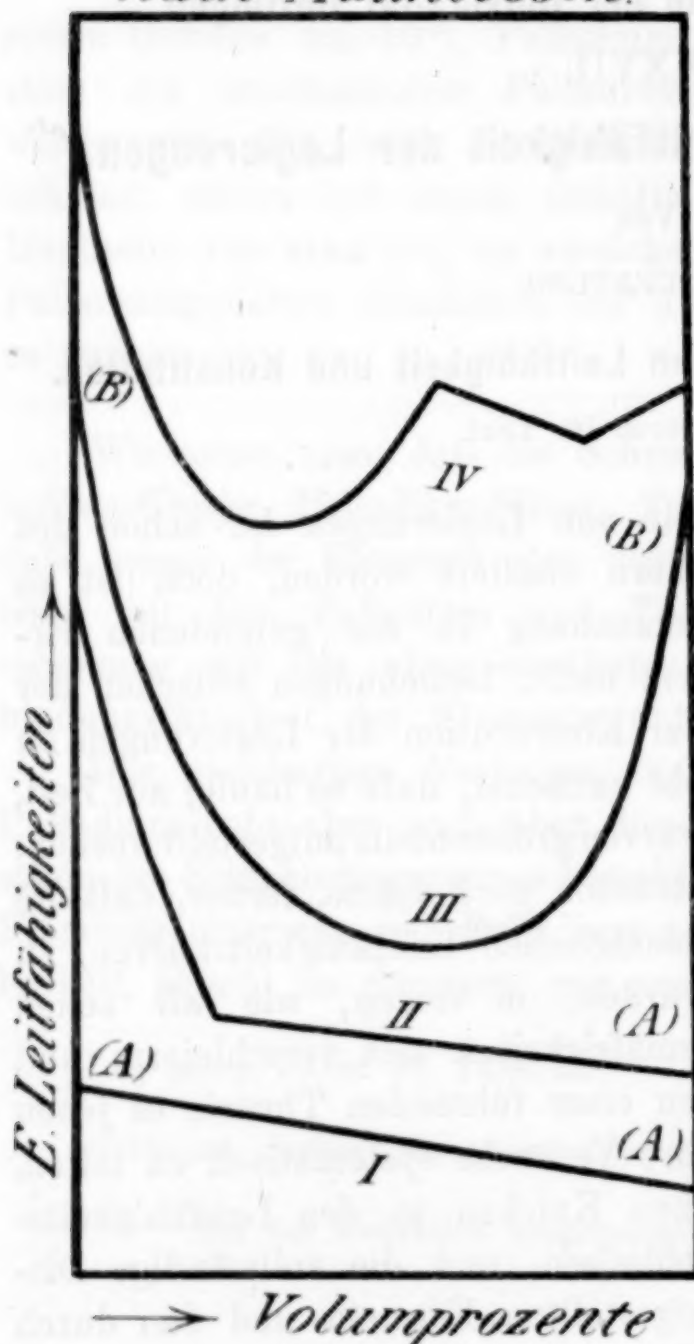


Fig. 1.

(A) bedeutet Metall der Gruppe A
(B) " " " " " B.

Kurven sind dann komplizierter, und es gelang MATTHIESSEN nicht, für diese irgend welche Gesetzmäßigkeit aufzustellen. Die theore-

Bei der Kombination der Metalle A—A lässt sich die Leitfähigkeit berechnen unter der einfachen Annahme, dass die elektrische Leitfähigkeit der Legierung gleich ist der Summe der elektrischen Leitfähigkeit der voneinander getrennten und etwa als Drähte zur gleichen Länge aneinandergelöteten einzelnen Metalle. Die Leitfähigkeitskurve, gegeben in Volumprozenten, ist darum im Falle A—A eine gerade Linie. In allen anderen Fällen ist die Leitfähigkeit weitaus kleiner, niemals größer. Er teilt demnach die elektrischen Leitfähigkeitskurven der Legierungen in vier Typen ein (Fig. 1), je nach den Gruppen, denen die beiden kombinierten Metalle angehören (I. Gruppe A mit A, II. Gruppe A mit B, III. Gruppe B mit B). Ein weiterer Fall tritt auf, wenn Verbindungen vorliegen (IV); die

¹ Alle Literaturnachweise siehe am Schluss.

tische Deutung der ersten drei Typen gibt er in der Weise: Die Kombinationen der Gruppe $A-A$ sind ununterbrochene Reihen fester Lösungen (Mischkristalle). Bei den Metallen der Gruppe B soll Zusatz eines fremden Metalles Umwandlungen in eine andere Modifikation erzeugen, die um so vollständiger ist, je höher der Zusatz des fremden Metalles ist.

MATTHIESSEN mußte auf Grund der falschen Voraussetzungen seinerzeit über die Konstitution der Legierungen zu falschen Resultaten kommen. Seine Theorien sind heute fast in jedem Punkte so vollständig unhaltbar geworden, daß ich nicht weiter auf dieselben zurückkommen werde. Der Wert des reichen, von ihm gegebenen Tatsachenmaterials erscheint darum nicht geschmälert. Auch die Diskussion der Resultate MATTHIESSENS durch Le CHATHELIER (2) wurde naturgemäß durch die unvollkommene Kenntnis der Konstitution der Legierungen beeinträchtigt. Er nahm a priori an, daß die elektrische Leitfähigkeit solcher Legierungen, die einfache Gemenge ihrer Komponenten darstellten, additiv sei, und bestritt MATTHIESSENS Ansicht, daß die starke elektrische Leitfähigkeitserniedrigung mancher Legierungen einer Umwandlung zuzuschreiben sei; es schien ihm wahrscheinlicher, daß hier isomorphe Mischungen vorlägen und er beklagte, daß diese Schlussfolgerung sich nur schwierig würde bestätigen lassen. Mehrfach in MATTHIESSENS Kurven auftretende stumpfe Spitzen deutete er als Verbindungen (so irrtümlich $SbCu_4$, $AgCu_3$).

Dementgegen nimmt ROOZEBOOM (3) an, daß bei Legierungen, die aus Gemengen ihrer Komponenten bestehen, bald der spezifische Widerstand, bald die elektrische Leitfähigkeit eine additive Größe darstellen, meist aber unregelmäßige Zwischenwerte sich ergeben würden. Er hielt auch stärkere Krümmung für möglich, so daß die Form erreicht wurde, welche, wie er deutlich erkannte, kontinuierlichen Reihen von Mischkristallen zukommt ($Ag-An$). Aus der Gestalt der Kurven MATTHIESSENS vermutete er in beschränktem Maße Mischkristalle auch bei $Sn-Bi$, $Pb-Bi$ und $Ag-Cu$ (allerdings nur bis zu 1%). Am Ende seiner Betrachtung über die elektrische Leitfähigkeit kommt ROOZEBOOM „zu dem Schluss, daß die existierenden Versuche über das Leistungsvermögen binärer Legierungen nur in sehr beschränkter Weise auf die Frage nach der Natur der festen Phasen Aufschluß geben können“.

Früher schon (1896) wurde aus anderen Gesichtspunkten heraus von RAYLEIGH (4) und im folgenden Jahre in derselben Weise von LIEBENOW (5) eine Theorie gegeben, welche die bei den Legie-

rungen, sich häufig zeigende auffällige Vermehrung des Widerstandes gegenüber dem Widerstande der Komponenten mit dem Peltierschen Phänomen und der Entstehung thermoelektrischer Gegenströme in Verbindung bringt. Bei LIEBENOW ergab sich daraus die Folgerung, daß Metallverbindungen stets durch eine scharfe Spitze der elektrischen Leitfähigkeitskurve ausgezeichnet sein müßten.

An dieser Stelle sollte nur untersucht werden, ob auf Grund des gegebenen Tatsachenmaterials sich nicht doch zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und der Konstitution der Legierungen Beziehungen aufstellen ließen.

Zu diesem Zwecke wurden alle erreichbaren Angaben, auch alle vereinzelt Notizen gesammelt, und die in den verschiedensten Einheiten gegebenen Maße auf ein gemeinsames Maß (elektrom. C. G. S.) umgerechnet.¹

Ferner wurde überall statt des spezifischen Widerstandes die elektrische Leitfähigkeit berechnet und die in Gewichts- oder Atomprozenten gegebenen Daten auf Volumprozente umgerechnet.

Das zu besprechende Material ist nun in der Weise geordnet, daß zuerst Metallegierungen mit linearer Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Volumkonzentration, dann einige mit stark verringerter Leitfähigkeit gegeben werden sollen. Aus dem bei diesen Gruppen angestellten Vergleich mit der Konstitution werden sich dann zwei einfache Regeln ergeben, mit deren Hilfe sich das weitere, äußerst verschiedenartige Material wird in einige weitere Gruppen einordnen und durchsprechen lassen.

Erster Abschnitt.

Legierungen mit linearer Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Volumkonzentration.

Die hierher gehörenden Legierungen sind:

SnZn	untersucht von	MATTHIESSEN	(6, 7)	und	SCHULZE	(35)
SnPb	„	„	„	(6, 7),	ROBERTS	(11) und WEBER (17)
SnCd	„	„	„	(7)		
PbCd	„	„	„	(7)		
ZnCd	„	„	„	(6, 7)		

¹ Im folgenden sind, wo nichts ausdrückliches bemerkt wird, die E. Lf. stets im elektromagnetischen Einheiten $\times 10^{-4}$ gegeben.

Alle vier Autoren stimmen darin überein, daß die untersuchten Leitfähigkeiten dieser Legierungen lineare Funktionen der Volum-

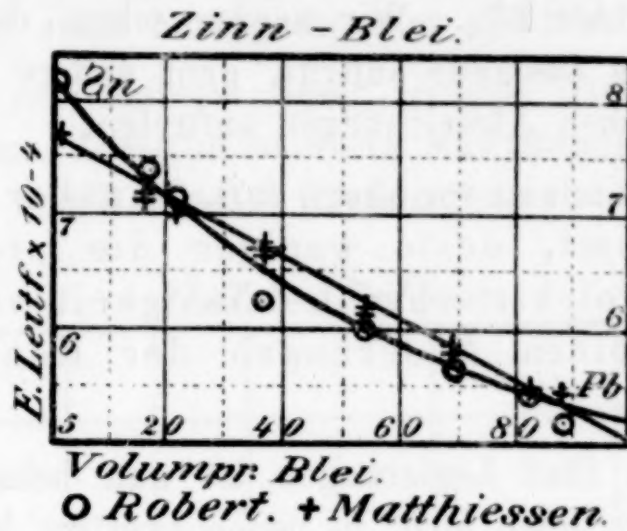


Fig. 2.

konzentration seien. In erster Annäherung¹ ist das in der Tat der Fall, wie aus Fig. 2—4 ersichtlich ist.² Selbst bei den Legierungen

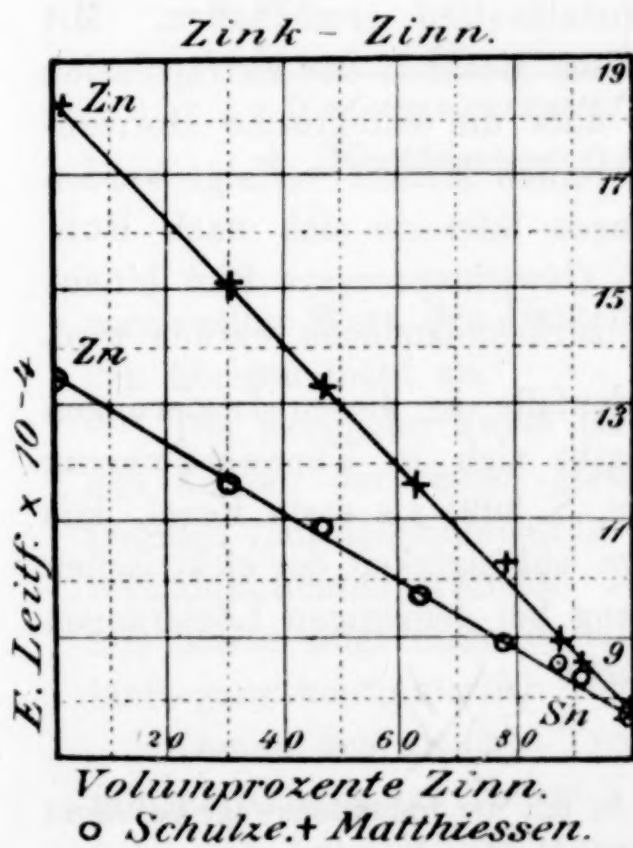


Fig. 3.

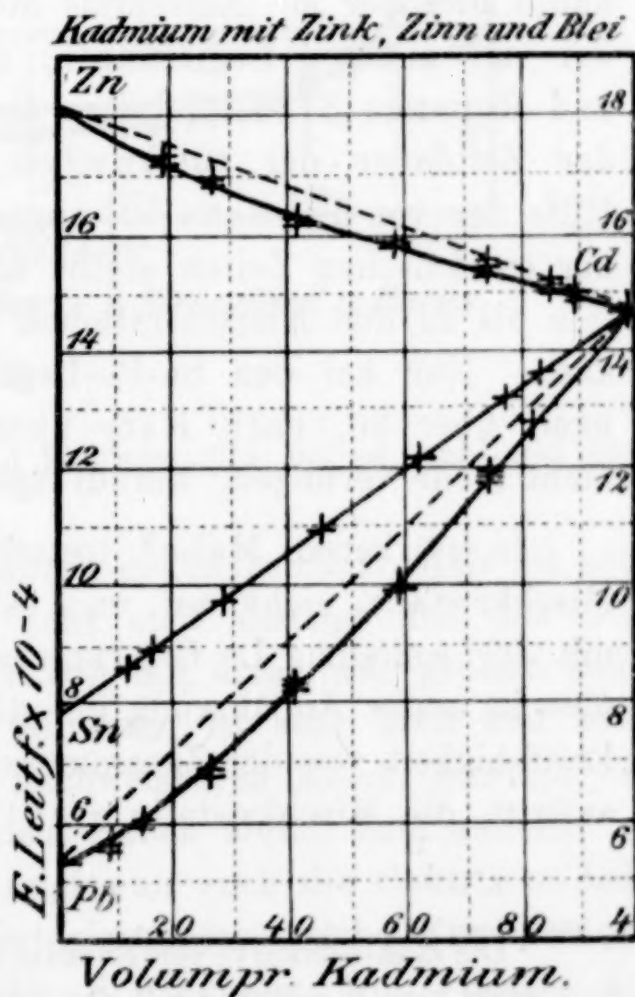


Fig. 4.

¹ Auf die kleinen Abweichungen soll hier vorerst noch nicht eingegangen werden.

² WEBERS beiden Werte schloßen sich den übrigen Beobachtungen nicht an und sind darum fortgelassen.

von Zinn mit Blei sind die Abweichungen nur gering, trotz der niedrigen absoluten Werte der Leitfähigkeiten.¹ Sie bewegen sich fast durchweg unter 2‰. Wir werden sehen, daß, sobald Mischbarkeit in festem Zustande auftritt, ganz andere Größenordnungen dieser prozentischen Abweichungen auftreten.

Charakteristisch ist vor allem, daß, je näher man den reinen Metallen kommt, desto weniger die prozentische Abweichung der elektrischen Leitfähigkeit von der geraden Linie von kleinen Änderungen der Konzentration abhängig ist.

Von diesen fünf Legierungen ist nun bekannt, daß Mischkristallbildung in ihnen nicht in nennenswertem Maße auftritt.

Die in der Literatur sich findenden Schmelzdiagramme geben leider alle nicht in exakter Weise Aufschluß über die Ausdehnung der eutektischen Horizontale. Für das System Zn-Cd ist überhaupt hierüber ein Aufschluß nicht zu erhalten, während bezüglich der vier anderen Legierungen, die in den Arbeiten von KAPP(44) und RUDBERG(37) enthaltenen thermischen Daten eine Feststellung der Zeitdauer der eutektischen Kristallisation ermöglichen. Mit Hilfe der von TAMMANN(50) angegebenen Methode der Extrapolation der eutektischen Zeiten ergibt sich, daß die eutektische Horizontale bis zu den Konzentrationen der reinen Metalle verfolgt werden kann. Nur bei den Sn-Pb-Legierungen läßt sie sich nach RUDBERG über 90, nach KAPP über 95 Gewichtsprocente Blei hinaus nicht mehr verfolgen, worauf später zurückgekommen werden wird.

In stärkerem Maße² treten jedenfalls in diesen Legierungen Mischkristalle nicht auf und es ergibt sich in Übereinstimmung mit der Annahme Le CHATELIERS (vgl. S. 399) als erste Regel, daß eine in erster Annäherung geradlinige Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Zusammensetzung bei denjenigen Legierungen auftritt, die Mischkristalle nicht bilden.

¹ Die Zinn-Bleikurve von ROBERTS (○) ist mit der Induktionswaage bestimmt und deckt sich nicht ganz mit den exakteren Werten MATTHIENSSEN'S.

Die beiden Zink-Zinnkurven sind auf Grund des Wertes für Zinn auf gleichen Maßstab umgerechnet. Sonderbarerweise decken sie sich nicht, sind aber beide exakt gerade Linien.

² 0.02 ‰ verraten sich nach dem folgenden schon deutlich auf der Leitfähigkeitskurve (vergl. Fig. 11, S. 410).

Zweiter Abschnitt.

Legierungen mit stark herabgedrückter elektrischer Leitfähigkeit.

Als Typus der Kurven dieser Gruppe darf wohl die Gold-Silberkurve gelten. Dieselbe ist durch MATTHIESSEN (7), ROBERTS (11) und STRONDHAL und BARUS (14) übereinstimmend festgelegt, nur ein

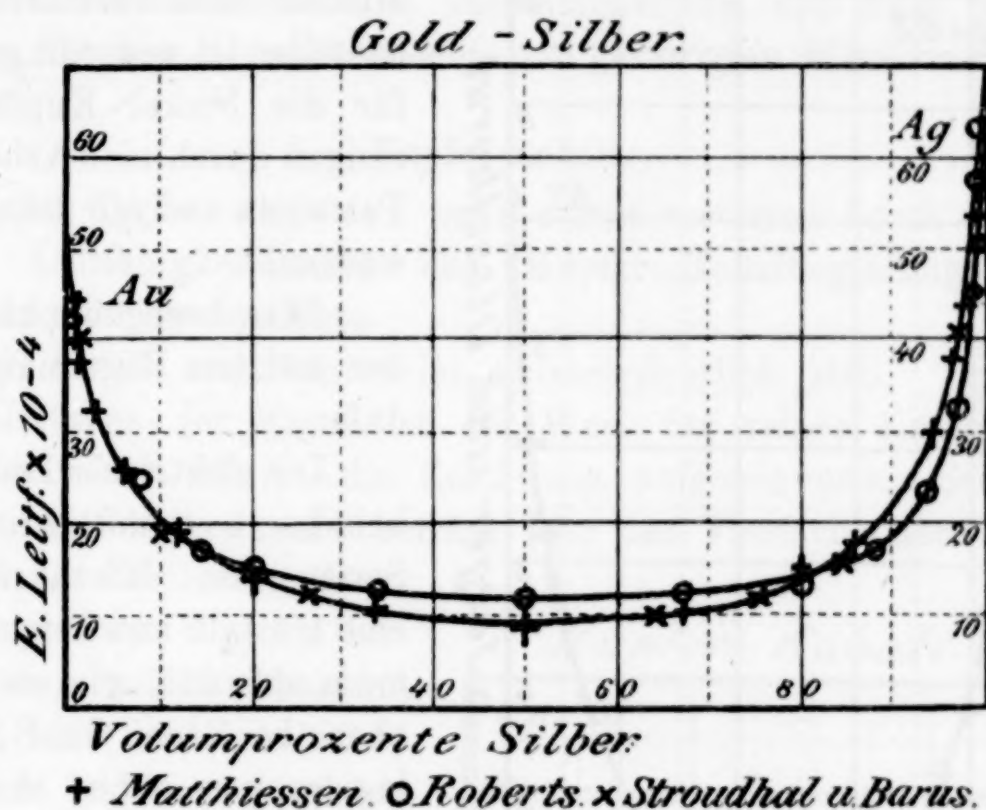


Fig. 5.

vereinzelter Wert, den DEWAR und FLEMING (24) geben, schließt sich den übrigen nicht an.

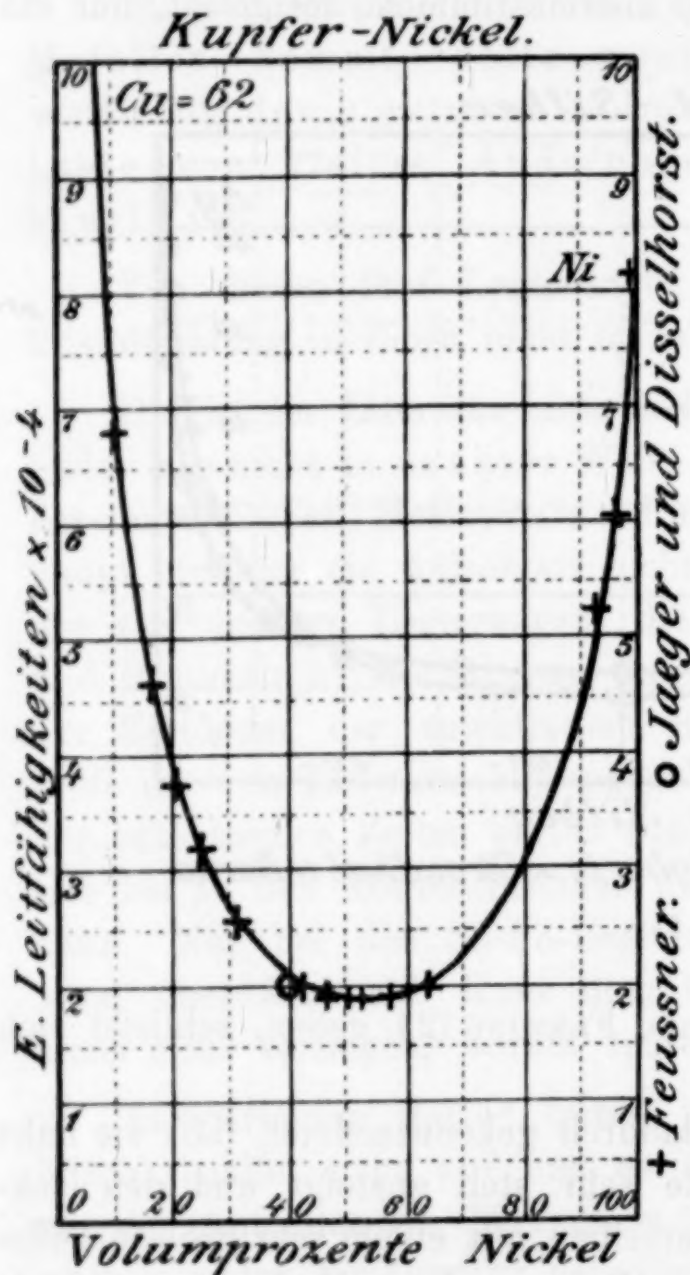
Die Form der Kurve ist dadurch gekennzeichnet, daß sie nahe den Achsen der reinen Metalle sehr steil ansteigt und den elektrischen Leitfähigkeitsbetrag derselben mit einem sehr großen Differentialquotienten erreicht. Das Minimum ist sehr breit und flach. Die Kurve zeigt nirgends einen nachweisbaren Knick, sondern verläuft ganz kontinuierlich von einem reinen Metall zum andern.

Genau den gleichen Typus zeigt nun auch die elektrische Leitfähigkeitskurve der Nickel-Kupferlegierungen, welche FEUSSNER (27) bestimmt hat.¹ Eine vereinzelte Bestimmung von JAEGER und

¹ Verunreinigungen seiner Proben an Mn, Fe und Zn wurden dem Gehalte an Kupfer oder an Ni zugeschlagen, je nachdem welches Metall in kleinerer Menge vorhanden war.

DISSELHORST (32) fügt sich der Kurve genau ein. Zugunsten des Maßstabes ist in Fig. 6 das reine Kupfer nicht mit aufgenommen. Sein elektrischer Leitfähigkeitswert beträgt 62, also das 6fache der höchsten Ordinate der Zeichnung.

Nun haben die Untersuchungen von ROBERTS-AUSTEN und KIRKE ROSE (43) erwiesen, daß die Gold-Silberlegierungen in Form einer



ununterbrochenen Reihe von Mischkristallen erstarren, und dasselbe ist neuerdings auch für die Nickel-Kupferlegierungen durch eine Arbeit von TAMMANN und mir (54) gezeigt worden.

Wir begegnen hier also der zweiten Regelmäßigkeit, daß:

Die elektrische Leitfähigkeitskurve ununterbrochener Serien von Mischkristallen eine Gestalt mit tiefem Minimum aufweist, wie sie weiter oben bei den Gold-Silberlegierungen näher charakterisiert ist.

Leider sind diese beiden Legierungsreihen bislang die einzigen mit vollständiger Mischbarkeit im festen Zustande, deren elektrische Leitfähigkeitskurven vollständig festgelegt sind; wir werden aber weiter unten bei den

unvollständigen Kurven noch zahlreiche weitere Bestätigungen desselben Typus wiederfinden.

Dritter Abschnitt.

Ist nun die Theorie, soweit sie bislang gegeben ist, richtig, so läßt sich für das Verhalten der Systeme mit begrenzter Mischbarkeit im festen Zustande folgendes voraussagen:

Von den reinen Metallen ausgehend wird zunächst die elek-

trische Leitfähigkeitskurve so verlaufen, wie es die Regel für Mischkristalle verlangt, also fast senkrecht abstürzen, dabei sich ein wenig nach der Mitte umbiegend, bis sie die Konzentration des gesättigten Mischkristalles beiderseits erreicht. Zwischen diesen gesättigten Mischkristallen werden dann dieselben Verhältnisse herrschen, wie zwischen reinen Metallen, d. h. es muß hier wiederum in Volumprozenten sich eine nahezu gerade Linie ergeben. Die Kurve muß sich also aus drei Stücken zusammensetzen mit zwei scharfen Knicken bei den Konzentrationen der gesättigten Mischkristalle.

Kupfer-Kobalt.

Dieser Typus wird nun sehr schön vertreten durch die elektrische Leitfähigkeitskurve der Kupfer-Kobaltlegierungen, die REICHARDT (33) untersuchte.

Der Abfall am Kupfer ist außerordentlich steil. Zugunsten des Maßstabes der Figur ist der Wert für reines Kupfer selbst wiederum nicht mit in die Zeichnung aufgenommen. Sein elektrischer Leitfähigkeitswert beträgt hier das Vierfache der höchsten Ordinate der Zeichnung. Der Knick bei etwa 5% Co ist ein außerordentlich scharfer. An der Seite des Kobalt ist die Kurve leider noch nicht exakt untersucht, eine scharfe Wendung ist in der Nähe von Kobalt nötig, um den elektrischen Leitfähigkeitswert desselben zu erreichen. In der Mitte sind die Kurvenäste durch eine Gerade verbunden. Eine Reihe besonders bezeichneter Punkte (⊙) fällt aus derselben heraus, ordnet sich aber unter sich wieder in eine zweite gerade Linie. Gerade diese Punkte entsprechen Proben, welche wegen ihrer hohen Sprödigkeit in gegossenen Stäben und nicht wie die anderen in ge-

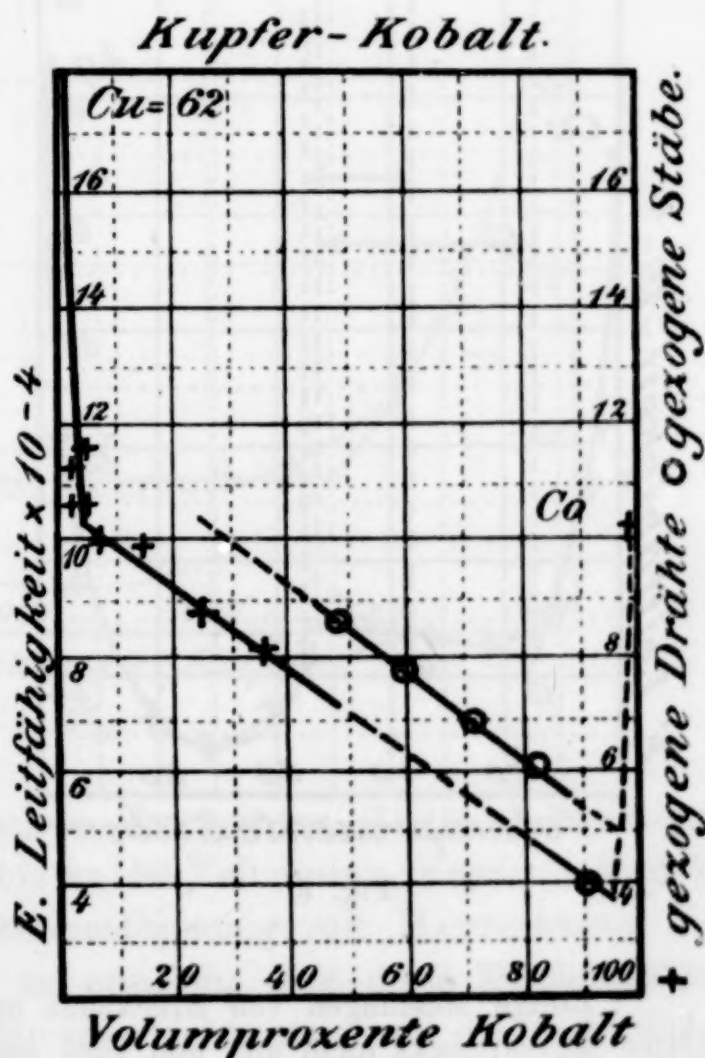


Fig. 7.

zogenen Drähten untersucht wurden. Es ist darum wohl nicht ungerechtfertigt, diese Abweichung der beiden geraden Linien voneinander, wie es bereits REICHARDT selber tat, einer konstanten Materialverschiedenheit zuzuschreiben, und die Kurve in der durch Strichelchen angedeuteten Weise zu ergänzen.

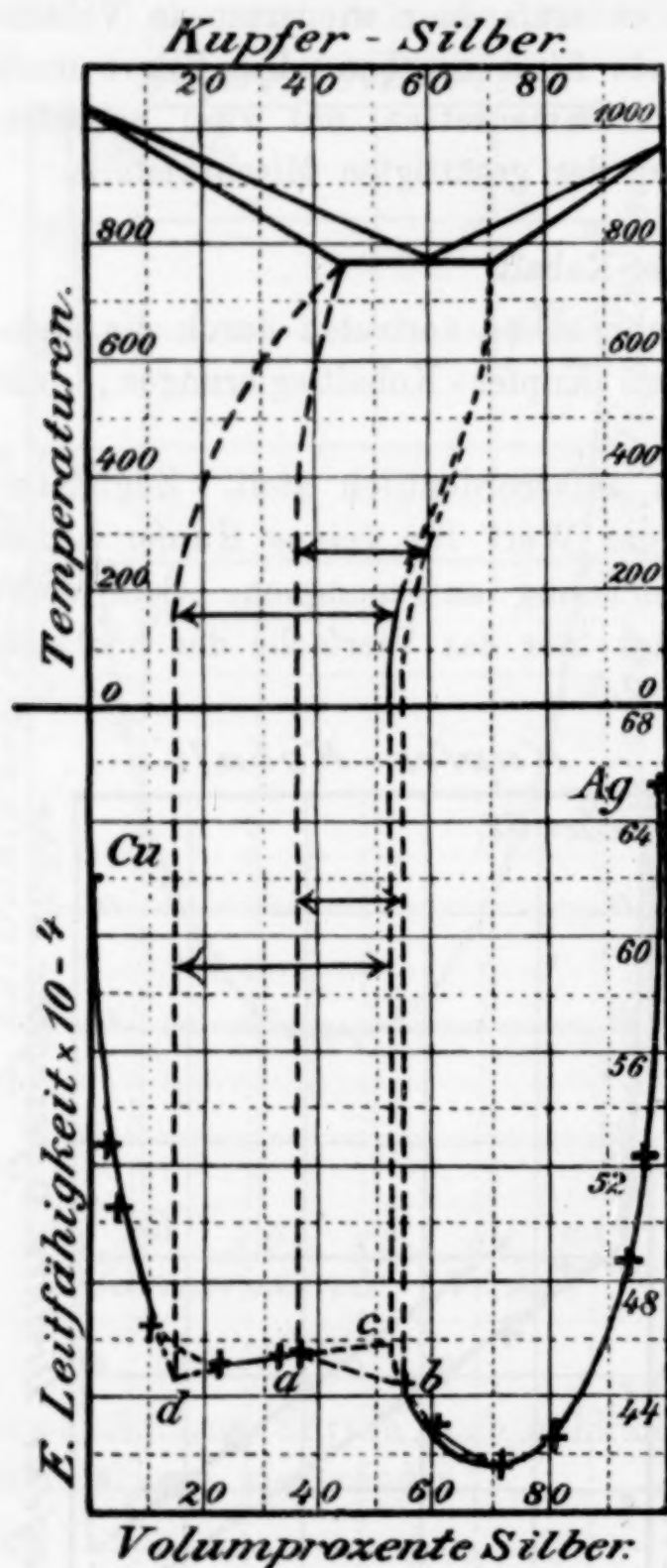


Fig. 8.

¹ Einige Messungen von STRONDHAL und BARUS (14) schlossen sich den Daten MATTHIESSENS nicht an, und sind zugleich auch zu unvollständig um hier mit verwertet werden zu können.

Was nun die Konstitution der Kobalt-Kupferlegierungen anbetrifft, so macht REICHARDT die Angabe, daß die Magnetisierbarkeit der Legierungen bis zu wenigen Prozenten Kupfer herab durch die ganze Reihe besteht, und daß ferner diese Magnetisierbarkeit durch die ganze Reihe hindurch beim Erhitzen bei der gleichen Temperatur verschwindet. Dadurch ist äußerst wahrscheinlich gemacht, 1. daß eine Verbindung nicht existiert, 2. daß in allen Legierungen bis zum gesättigten Mischkristall an der Kupferseite hin in der Tat derselbe kobaltreiche Mischkristall enthalten ist.

Kupfer-Silber.

Die Resultate der Untersuchungen MATTHIESSENS (7) betreffend die elektrische Leitfähigkeit der Kupfer-Silberlegierungen¹ lassen sich, wie in der Fig. 8 ausgeführt ist, auf zwei Weisen zu einem Kurvenzuge vereinigen. Man kann ein kleineres geradliniges

Stück *ab* oder ein größeres *cd* annehmen, und dementsprechend auf eine kleinere oder größere Mischungslücke schließen.

Aus der thermischen Untersuchung von HEYCOCK und NEVILLE ergibt sich, daß in der Tat Silber und Kupfer Mischkristalle bilden, und daß auch eine Mischungslücke im kristallisierten Zustande

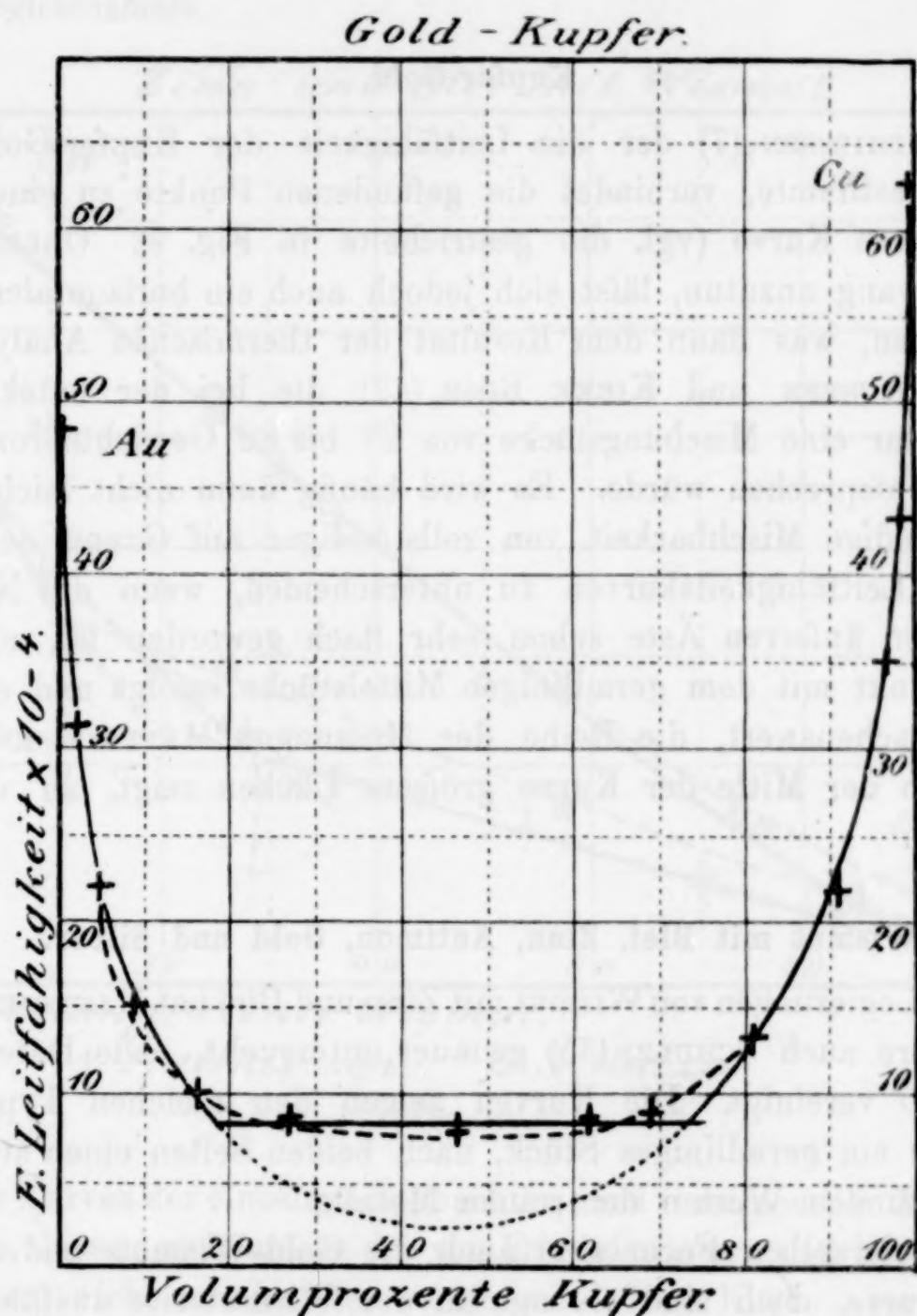


Fig. 9.

existiert. Bei der eutektischen Temperatur (780°) erstreckt sich diese Lücke etwa von 25 bis zu 50 Volumproz. Kupfer. Man hat dann anzunehmen, um Übereinstimmung mit MATTHIESENS elektrischer Leitfähigkeitskurve zu erzielen, daß diese Mischungslücke sich mit fallender Temperatur verschiebt, etwa wie die gestrichelten Linien in Fig. 9 andeuten, und bei 20° (MATTHIESENS Versuchs-

temperatur) die Konzentrationen der Knicke der einen oder der andern Kurve (15 und 52% Ag, oder 37 und 55% Ag) erreichen. Eine solche Verschiebung der Sättigungskonzentration ist in der Metallographie durchaus keine seltene Erscheinung (vgl. z. B. HEYCOCK und NEVILLE(41) Cu-Sn und SHEPHERD(47) Cu-Zn).

Kupfer-Gold.

MATTHIESSEN,(7) der die Leitfähigkeit der Kupfer-Goldlegierungen bestimmte, verbindet die gefundenen Punkte zu einer kontinuierlichen Kurve (vgl. die gestrichelte in Fig. 9). Ohne seinen Daten Zwang anzutun, läßt sich jedoch auch ein horizontales Stück einzeichnen, was dann dem Resultat der thermischen Analyse von ROBERTS-AUSTEN und KIRKE ROSE,(42) die bei der eutektischen Temperatur eine Mischungslücke von 27 bis 88 Gewichtsproz. Gold fanden, entsprechen würde. Es wird häufig dann nicht leicht sein, unvollständige Mischbarkeit von vollständiger auf Grund der elektrischen Leitfähigkeitskurven zu unterscheiden, wenn die Neigung der beiden äußeren Äste schon sehr flach geworden ist, ehe der Schnittpunkt mit dem geradlinigen Mittelstücke erfolgt und es wäre sehr wünschenswert, die Reihe der Messungen MATTHIESSENS, die gerade in der Mitte der Kurve gröfsere Lücken zeigt, zu vervollständigen.

Wismut mit Blei, Zinn, Antimon, Gold und Silber.

Die Legierungen von Wismut mit Zinn und Blei hat MATTHIESSEN(7), die letztere auch SCHULZE(35) genauer untersucht. Die Daten sind in Fig. 10 vereinigt. Die Kurven zeigen den gleichen Typus: in der Mitte ein geradliniges Stück, nach beiden Seiten einen steileren Anstieg zu den Werten der reinen Metalle.

Von derselben Form sind auch die Gold-Wismut- und Silber-Wismutkurve, doch sind sie nur an der Wismutseite ausführlicher untersucht. An der Seite des Silbers besteht für dieses noch die vereinzelte Angabe, dafs seine elektrische Leitfähigkeit durch 2.33 Volumproz. Bi eine Erniedrigung von 66.7 auf 32 erleidet.

Wir haben darnach in diesen Systemen wiederum beiderseits die Bildung von Mischkristallen zu erwarten.

An der Wismutseite drängen sich so viel Bestimmungen im engen Raum, dafs das äußerste Koordinatenquadrat in Fig. 11 gesondert mit zehnfacher Ordinate und hundertfacher Abszisse ge-

geben ist. Hier sind auch die Bestimmungen von ETTINGSHAUSEN und NERNST (16) und von RIGHI (15) denen der bisher erwähnten Forscher zugefügt. (Ein vereinzelter Wert, den WEBER (17) gibt, fällt ganz heraus und ist fortgelassen.) Die mit \circ gegebenen Werte SCHULZES sind gemessen teils mit Blei (= 4.76), teils mit Wismut als Vergleichsmaß.

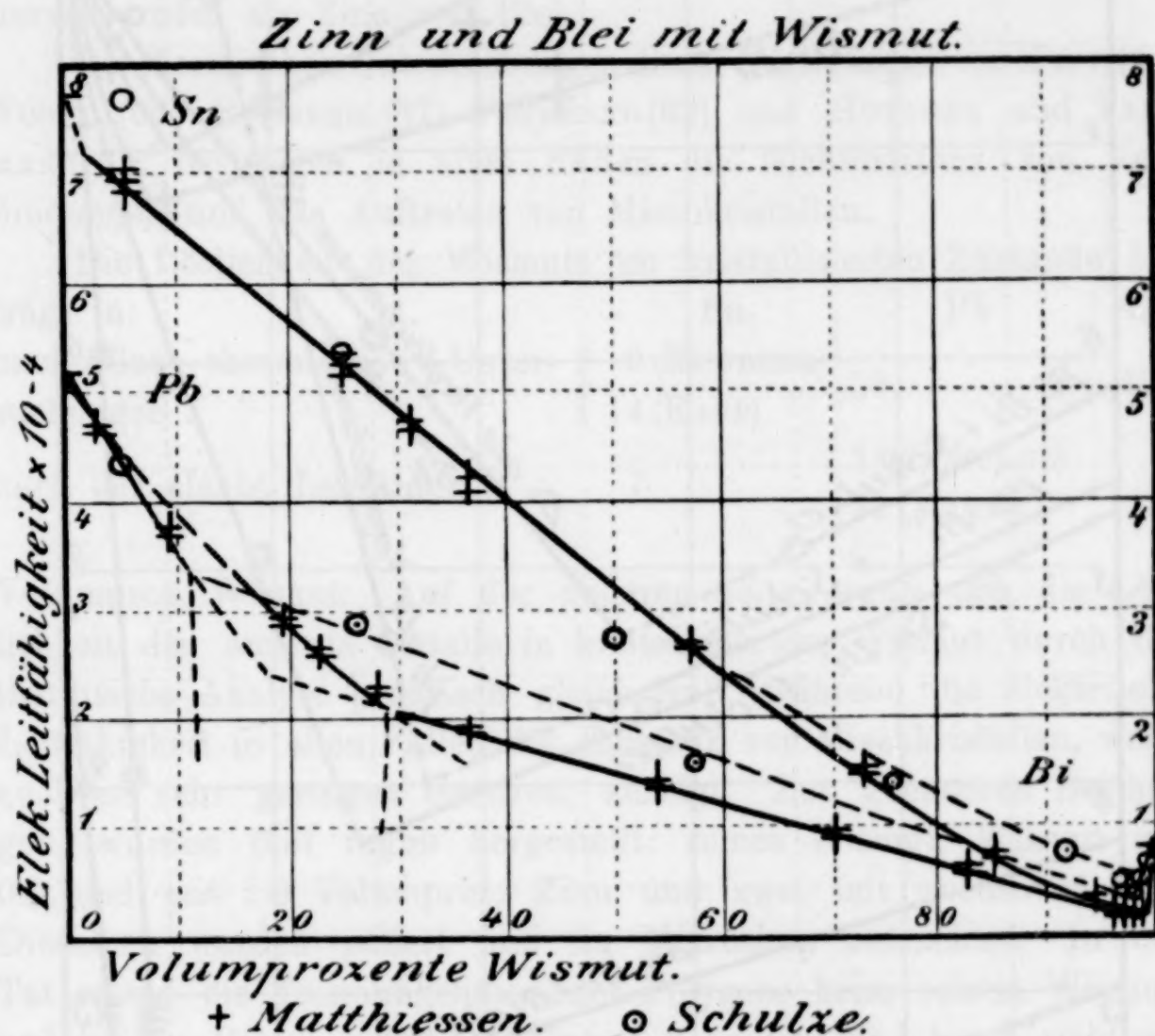


Fig. 10.

Die Kurven der einzelnen Beobachter, nach verschiedenen Methoden erhalten, lassen sich außer der von ETTINGSHAUSEN und NERNST und von RIGHI nicht miteinander vereinigen. Jede Kurve aber gibt in sich dasselbe Bild mit dem scharfen Knick. Nur MATTHIESSENS Blei-Wismutkurve zeigt eine ganz geringe Abschrägung der Ecke, die durch Übergangswiderstände veranlaßt sein kann. Die Kurve von ETTINGSHAUSEN, NERNST und RIGHI hat offenbar beim reinen Wismut zu niedrige Werte. Da MATTHIESSEN, genau vertraut mit dem außerordentlichen Einfluß kleinster Beimengungen auf die Leitfähigkeit des Wismuts, die Mengen dieser stets sehr sorgfältig untersuchte, jene Forscher aber der Reinheit ihres Wismuts wohl

Wismut mit verschiedenen

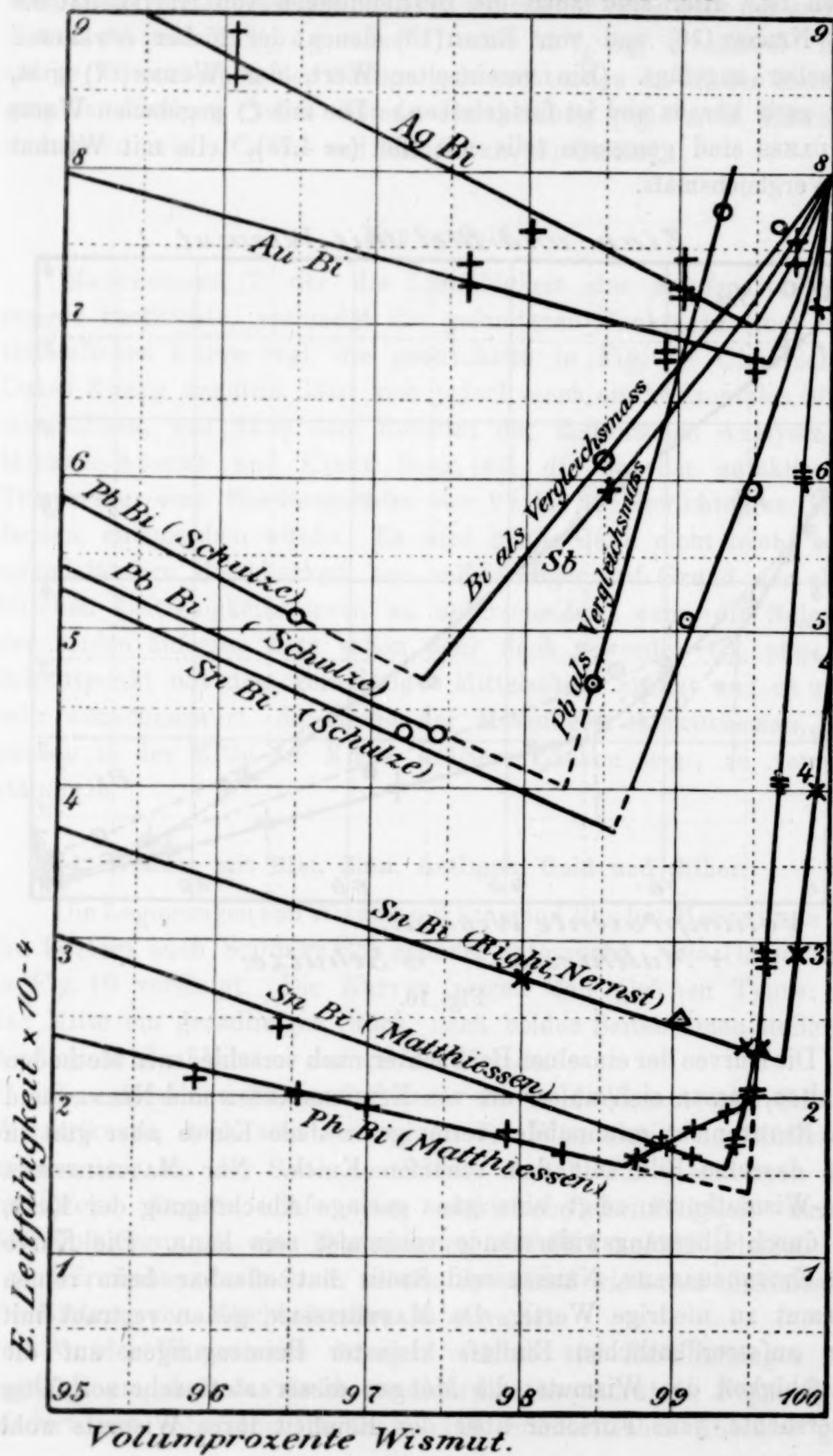


Fig. 11.

zu leicht vertrauten, sind hier wohl MATTHIESSEN'S Werte als die zuverlässigeren anzusehen.

Ein vereinzelter Wert von MATTHIESSEN betreffend Wismut mit 1.465 Volumproz. Antimon ist auch mit in die Figur aufgenommen. Silber und Gold scheinen bei annähernd gleicher Löslichkeit im Wismut eine weitaus geringere elektrische Leitfähigkeitserniedrigung hervorzurufen als Zinn und Blei.

Die thermischen Untersuchungen dieser Legierungen von KAPP, (44) VOGEL, (60) RUDBERG, (37) PETRENKO (62) und HÜTTNER und TAMMANN (57) bestätigen in allen Fällen die Nichtexistenz von Verbindungen und das Auftreten von Mischkristallen.

Die Löslichkeit des Wismuts im kristallisierten Zustande beträgt in:

	Sn	Pb	Ag
nach den thermischen Untersuchungen	9 (RUDBERG) 14 (KAPP)	33	10
nach der elektr. Leitfähigkeit	7	14 (SCHULZE) 32 (MATTH.)	> 2 ¹

Volumproz. Wismut. Auf der anderen Seite ergab sich die Löslichkeit der anderen Metalle in kristallisiertem Wismut durch die thermische Analyse praktisch gleich Null, während die elektrische Leitfähigkeit in allen Fällen die Existenz von Mischkristallen, wenn auch in sehr geringen Grenzen, anzeigt. Zur genaueren Bestätigung wurden fünf reguli hergestellt: reines Wismut, Wismut mit 0.5 und mit 1.0 Volumproz. Zinn und zwei mit ebensoviel Blei. Dieselben wurden poliert und im Mikroskop betrachtet. In der Tat waren die Trennungslinien der Polygone beim reinen Wismut, und in den Reguli mit 0.5% Zusatz ganz fein und kaum sichtbar, bei 1.0% Zusatz bereits deutlich, breiter und bei stärkerer Vergrößerung von eutektischer Struktur.

Aluminium-Zink.

Endlich bleibt noch eine Untersuchung STURMS (36) über die elektrische Leitfähigkeit der Aluminium-Zinklegierungen. Seine in Gewichtsprozenten und spezifischen Widerständen gegebenen Werte sind in Volumproz. und elektrische Leitfähigkeitswerte umgerechnet, und in Fig. 12 dargestellt. Seine Werte zeigen eine auffallende Inkonstanz, deren Zusammenhang mit den Abkühlungsbedingungen der untersuchten Proben STURM in seiner Arbeit nach-

¹ Nicht weiter untersucht.

weist. Dieser starke Einfluss tritt hier zum ersten Male auf und wird noch eingehender besprochen werden. Trotz der entstehenden Unsicherheit läßt sich gleichwohl schon erkennen, daß die Löslichkeit des Zinks in Aluminium etwa 13 Volumproz. betragen muß. In der Tat vermag Aluminium bei 380° nach SHEPHEARD (48) 26,

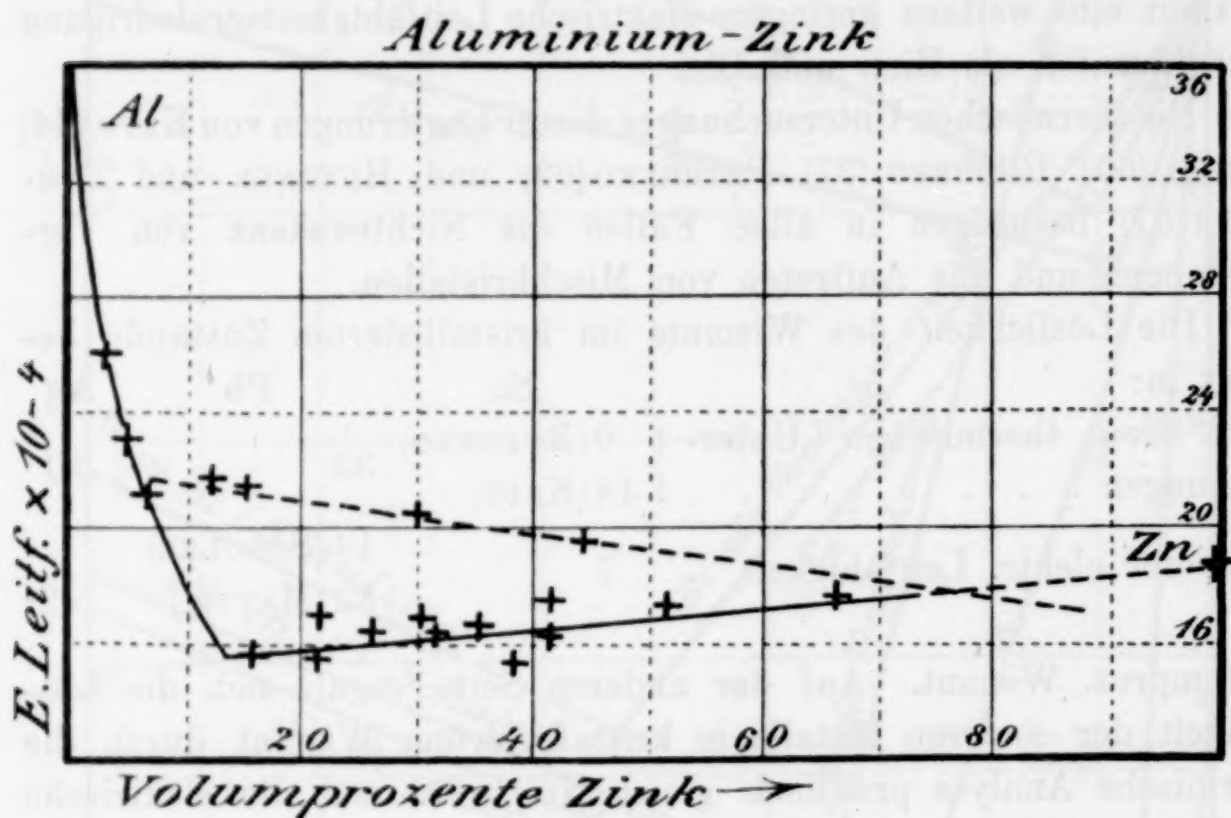


Fig. 12.

nach HEYCOCK und NEVILLE (39) 25 Volumproz. aufzunehmen. Da nach der elektrischen Leitfähigkeit bei 0° nur noch 13 Volumproz. aufgenommen werden können, so ist zu schließen, daß sich mit sinkender Temperatur die Löslichkeit verringert, eine Annahme, die der Beobachtung an sehr vielen tatsächlichen Beispielen entspricht.

Vierter Abschnitt.

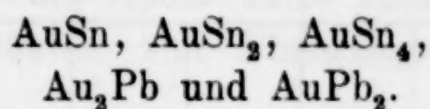
Legierungsserien mit Verbindungen.

Ich gehe nun zu denjenigen Legierungsserien über, welche Verbindungen enthalten. Entsprechend der Theorie dürfen diese prinzipiell nichts neues bieten. Die elektrische Leitfähigkeit wird für jede Metallverbindung eine ihr charakteristische, nicht im voraus zu berechnende Größe sein. Im übrigen wird sich aber stets das Diagramm eines Systems mit m Verbindungen in $m + 1$ einzelne binäre Systeme auflösen lassen, deren elektrische Leitfähigkeiten wieder einzeln den gegebenen Regeln folgen müssen.

Im folgenden sind die Konzentrationen nicht mehr in Volumprozenten gegeben, da die Angabe derselben durch die Existenz von Verbindungen im Gesamtdiagramm widersinnig wird und sich erst in den Teildiagrammen nach definitiver Feststellung der Formeln und der spezifischen Gewichte der Verbindungen wieder einführen ließe.

Gold-Zinn und Gold-Blei.

Die Konstitution der Gold-Zinn- und der Gold-Bleilegierungen hat VOGEL (58, 59) auf dem Wege der thermischen und mikrographischen Analyse aufgeklärt. Nach ihm existieren die Verbindungen:



Die Verbindung AuSn ist in Gold bis zum Gehalt von 12 Volumprozent Sn löslich. Im übrigen treten Mischkristalle in den Legierungen nicht auf.

Danach muß die elektrische Leitfähigkeitskurve folgende Gestalt haben: Der Wert der elektrischen Leitfähigkeit muß zunächst für reines Gold bei Zusatz von Zinn stark abfallen, dann bei der Konzentration des gesättigten Mischkristalles scharf umbiegen, und weiterhin zwischen den einzelnen Verbindungen und endlich zwischen der letzten und reinem Zinn aus lauter einzelnen geraden Stücken bestehen. Fig. 13 gibt die elektrischen Leitfähigkeitswerte dieser Legierungen, wie sie MATTHIESSEN (7) bestimmte. Hätte seine Kurve den Verlauf *abcd*, so würde sie ganz genau den Anforderungen entsprechen. Nur das Kurvenstück *bc'*, welches die Gerade *dc* bei der Zusammensetzung AuSn₅ statt AuSn₄ schneidet, scheint zu widersprechen. Indessen: MATTHIESSEN untersuchte sein Material in Form hartgezogener Drähte und VOGEL wies in seiner Arbeit nach, daß die Verbindung AuSn₄ sich bei rascher Abkühlung nicht vollständig bildet, sondern ein Teil der Verbindung AuSn₂ sich der Umsetzung entzieht und bei niedriger Temperatur erhalten bleibt. Da nun die elektrische Leitfähigkeit dieser Verbindung größer ist als die der Verbindung AuSn₄, so mußte diese Beimengung von überschüssigem AuSn₂ bei der nachgewiesenen Abwesenheit von Mischkristallen die elektrische Leitfähigkeit des gezogenen Drahtes erhöhen. Daraus folgt, daß MATTHIESSEN nach seinem Versuchungsverfahren zu hohe Werte hier finden mußte, das Kurvenstück AuSn₂—AuSn₄ in der Tat also niedriger verläuft.

Die Übereinstimmung zwischen der Konstitution und der elektrischen Leitfähigkeit dürfte sich hier bei sinnentsprechender Vervollständigung der Versuche als eine ausgezeichnete erweisen.

Bezüglich der Gold-Bleilegierungen hören MATTHIESSENS (7) Untersuchungen bei AuPb_2 auf, so daß sich die Frage nach einem Knick an dieser Stelle nicht mehr entscheiden läßt. Ein Knick

Gold-Zinn - (und Gold-Blei)

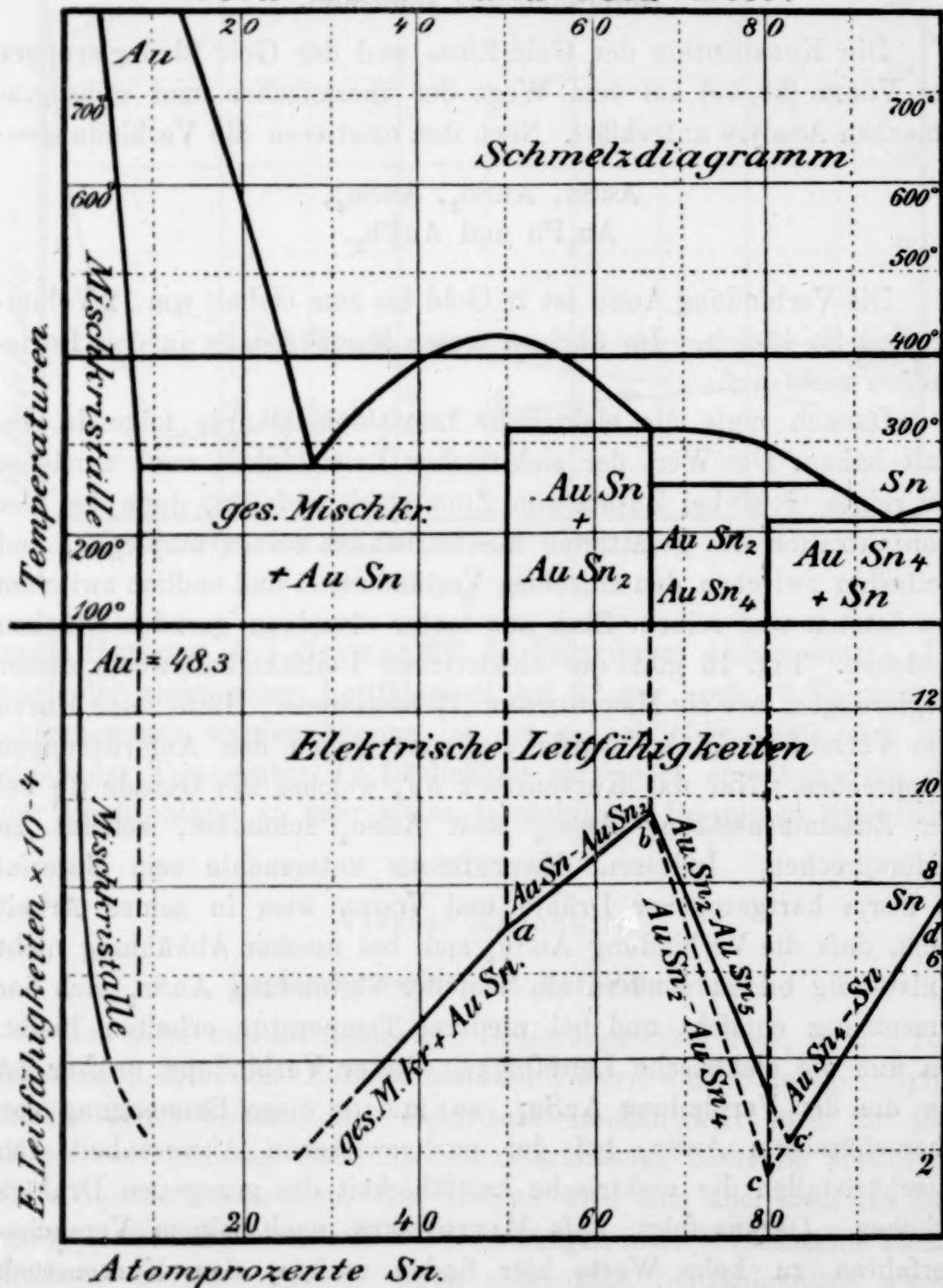


Fig. 13.

in der Nähe von AuPb_6 deutet jedoch auf eine weitere Verbindung an dieser Stelle. Da VOGEL in diesem Gebiete eine Verbindung nicht fand und seine Kurven bis 180° abwärts verfolgte, so kann sie sich erst unterhalb dieser Temperatur gebildet haben; die mikrophische Untersuchung des Eutektikums an dieser Stelle konnte nicht entscheidend durchgeführt werden, da dasselbe sich auffallend rasch oxydierte. Diese Oxydationsfähigkeit, die den beiden Bestandteilen des Eutektikums nicht zukommt, kann einerseits auf die Existenz einer Verbindung in demselben deuten, erklärt andererseits das erwähnte Minimum in MATTHIESSENS Leitfähigkeitskurve, (dessen Konzentration mit der des Eutektikums zusammenfällt) durch die Entstehung von Oxydhäuten und Übergangswiderständen in der Legierung.

Unvollständige Kurven für Zinn und Blei mit verschiedenen Metallen.

Weniger vollständig sind die Legierungen Silber-Zinn, Antimon-Zinn und Antimon-Blei von MATTHIESSEN untersucht. Die Konsti-

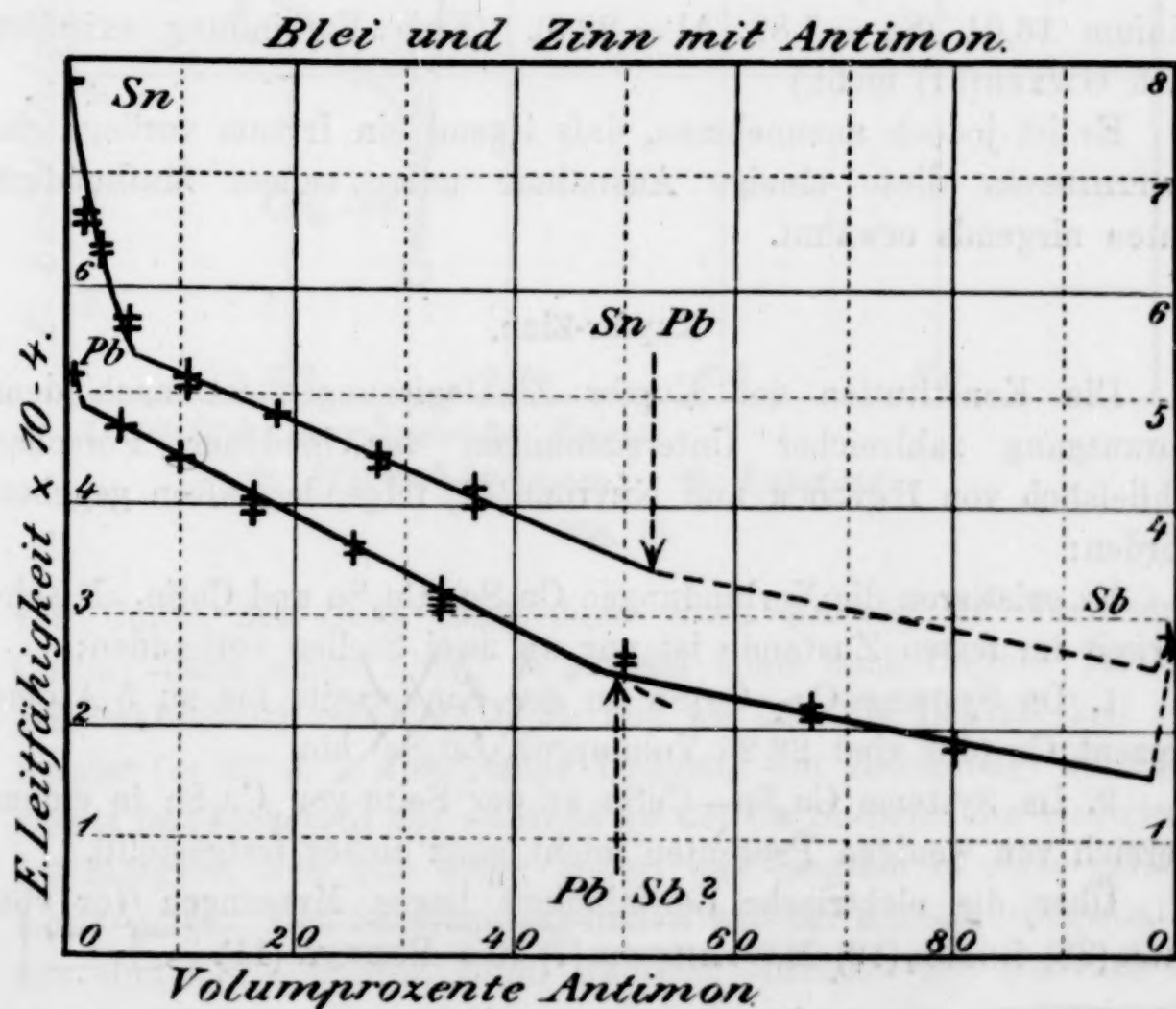


Fig. 14.

tution ist für die beiden ersteren von PETRENKO¹ und WILLIAMS¹ aufgeklärt. Danach existieren die Verbindungen Ag_3Sn und SbSn .

Mischkristalle bildet nur Silber mit bis zu 10 Volumproz. Zinn und Zinn mit bis zu 5 Volumproz. Antimon. Tatsächlich fällt auch MATTHIESSENS Zinn-Antimonkurve Fig. 14 an der Zinnseite (bis zu 6 Volumproz. Sb) und die Silber-Zinnkurve an der Silberseite steil ab, während sie an der Seite des Zinns langsam steigt. Die Kurven der elektrischen Leitfähigkeit der Legierungen von Blei mit Silber und Antimon sind den entsprechenden Zinnkurven sehr ähnlich, ihre Konstitution ist jedoch noch nicht einwandfrei gegeben. Der Knick in der Kurve Blei-Antimon deutet darauf hin, daß analog der Verbindung SnSb auch PbSb existiert.

Einige weitere vereinzelte Werte MATTHIESSENS (7) endlich betreffend Zinn und Blei mit sehr wenig Eisen, Palladium und Platin lassen sich noch nicht verwerten.

Beachtenswert ist nur eine Ausnahme von MATTHIESSENS Regel, daß die elektrische Leitfähigkeit einer Legierung nie größer sein kann als sich nach der Mischungsregel ergibt. Nach ihm (7) beträgt die elektrische Leitfähigkeit von Zinn mit 0.10 Gewichtsproz. Aluminium 16.01 ($\text{Sn} = 7.82$, $\text{Al} = 22.5$). (Eine Verbindung existiert nach GWYER (61) nicht.)

Es ist jedoch anzunehmen, daß irgend ein Irrtum vorliegt, da MATTHIESSEN diese einzige Ausnahme unter seinen fünfhundert Daten nirgends erwähnt.

Kupfer-Zinn.

Die Konstitution der Kupfer-Zinnlegierungen ist nach dem Vorauszgang zahlreicher Untersuchungen verschiedener Forscher schliesslich von HEYCOCK und NEVILLE (41) folgendermassen gegeben worden:

Es existieren die Verbindungen Cu_4Sn , Cu_3Sn und CuSn . Mischbarkeit im festen Zustande ist nur an zwei Stellen vorhanden:

1. Im Systeme $\text{Cu}-\text{Cu}_4\text{Sn}$ an der Kupferseite bis zu 5 Atomprozent Cu (das sind 28.25 Volumproz. Cu_4Sn) hin.
2. Im Systeme $\text{Cu}_3\text{Sn}-\text{CuSn}$ an der Seite von Cu_3Sn in einem Bereich von wenigen Prozenten (nicht ganz sicher festgestellt).

Über die elektrische Leitfähigkeit liegen Messungen vor von IHLE, (28) LODGE, (12) MATTHIESSEN (7) und ROBERTS (11).

¹ Bislang unveröffentlichte Untersuchungen im hiesigen Institut.

Ihre Angaben in gemeinsames Maß umgerechnet, finden sich in Fig. 15 dargestellt. Der Verlauf der Kurve entspricht in der Tat genau den aus der Konstitution hergeleiteten Anforderungen.

Wir finden eine gerade Linie zwischen Sn und SnCu, dann wieder eine gerade Linie bis nahe an SnCu₃ heran, wo nach HEYCOCK und NEVILLE die Sättigungskonzentration für den Mischkristall

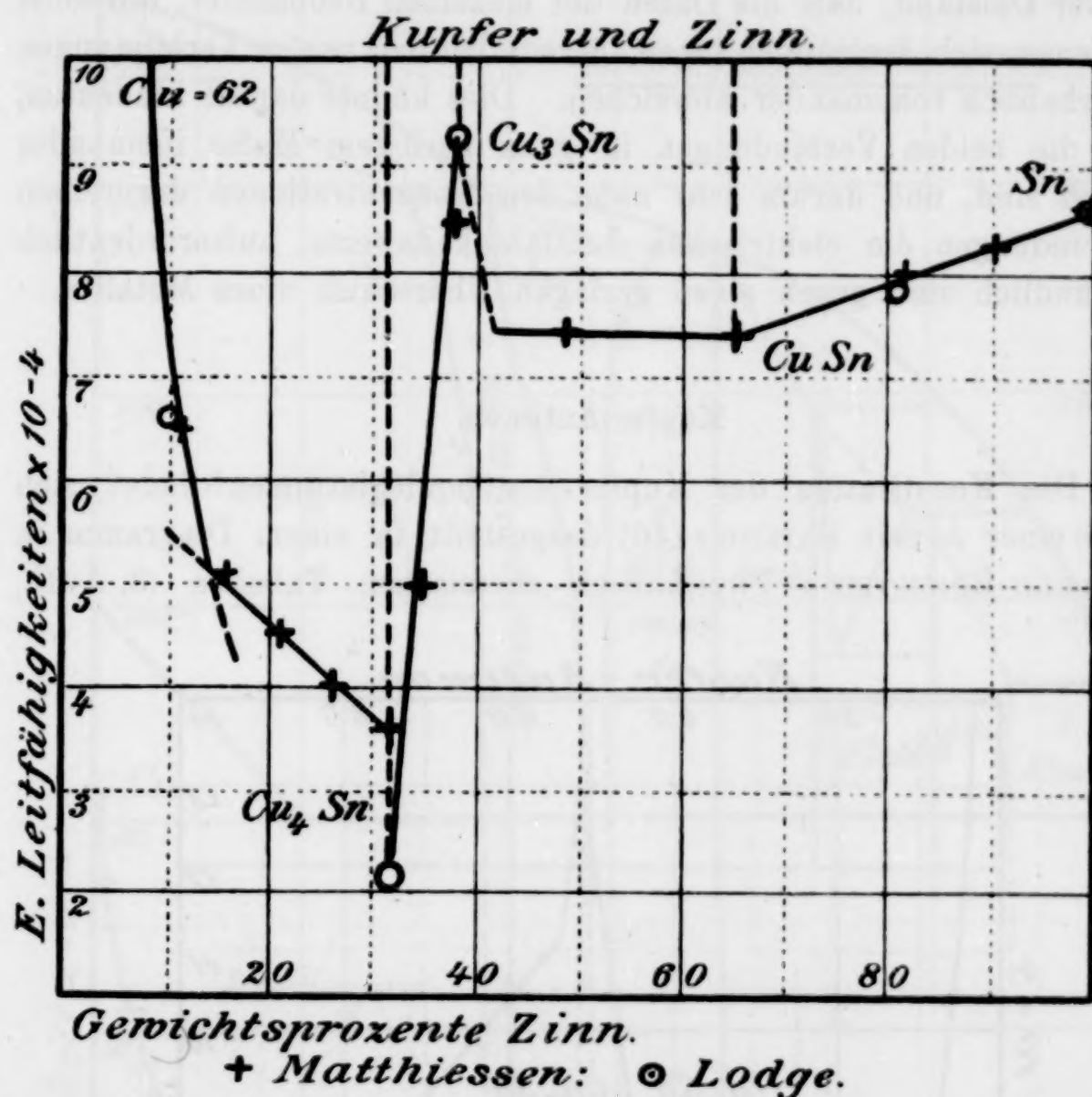


Fig. 15.

von Cu₃Sn mit CuSn liegt, dann einen Anstieg zur Verbindung Cu₃Sn, dann einen Abfall in gerader Linie nach Cu₄Sn. Im Diagrammabschnitt zwischen Cu₄Sn und Cu fällt die Leitfähigkeit vom Kupfer (= 62 d. i. die 8fache Ordinate der Zeichnung) bei Zinnzusatz fast senkrecht ab, während an der Cu₄Sn-Seite die elektrische Leitfähigkeit sich nur wenig ändert und langsam in einer geraden Linie steigt. Den Schnittpunkt finden wir bei 9.7 Gewichtsproz. Sn, das sind 5.3 Atomproz. Zinn, während HEYCOCK und NEVILLE mit etwas geringerer Genauigkeit rund 5 Atomproz. Sn als Sättigungs-

konzentration des Mischkristalles fanden. Es ist sehr erfreulich, zu sehen, daß gerade hier der Genauigkeit und Anzahl der gegebenen Daten entsprechend auch eine demgemäß schöne Übereinstimmung erzielt wurde.

In dem engen Abschnitt Cu_4Sn — Cu_3Sn fehlt es hingegen noch sehr an Messungen der elektrischen Leitfähigkeit. Sehr interessant ist der Umstand, daß die Daten der einzelnen Beobachter, die sonst so genau sich ineinander fügen, gerade bei den reinen Verbindungen so erheblich voneinander abweichen. Dies könnte darauf hindeuten, daß die beiden Verbindungen in ganz geringem Maße ineinander löslich sind, und darum sehr nahe den Konzentrationen der reinen Verbindungen die elektrischen Leitfähigkeitswerte außerordentlich empfindlich sind gegen einen geringen Überschuss eines Metalles.

Kupfer-Antimon.

Die Konstitution der Kupfer-Antimonlegierungen findet sich nach einer Arbeit BAIKOWS (46) dargestellt in einem Diagramm in LANDOLD-BÖRNSTEINS Physikalisch-chemischen Tabellen (3. Aufl.,

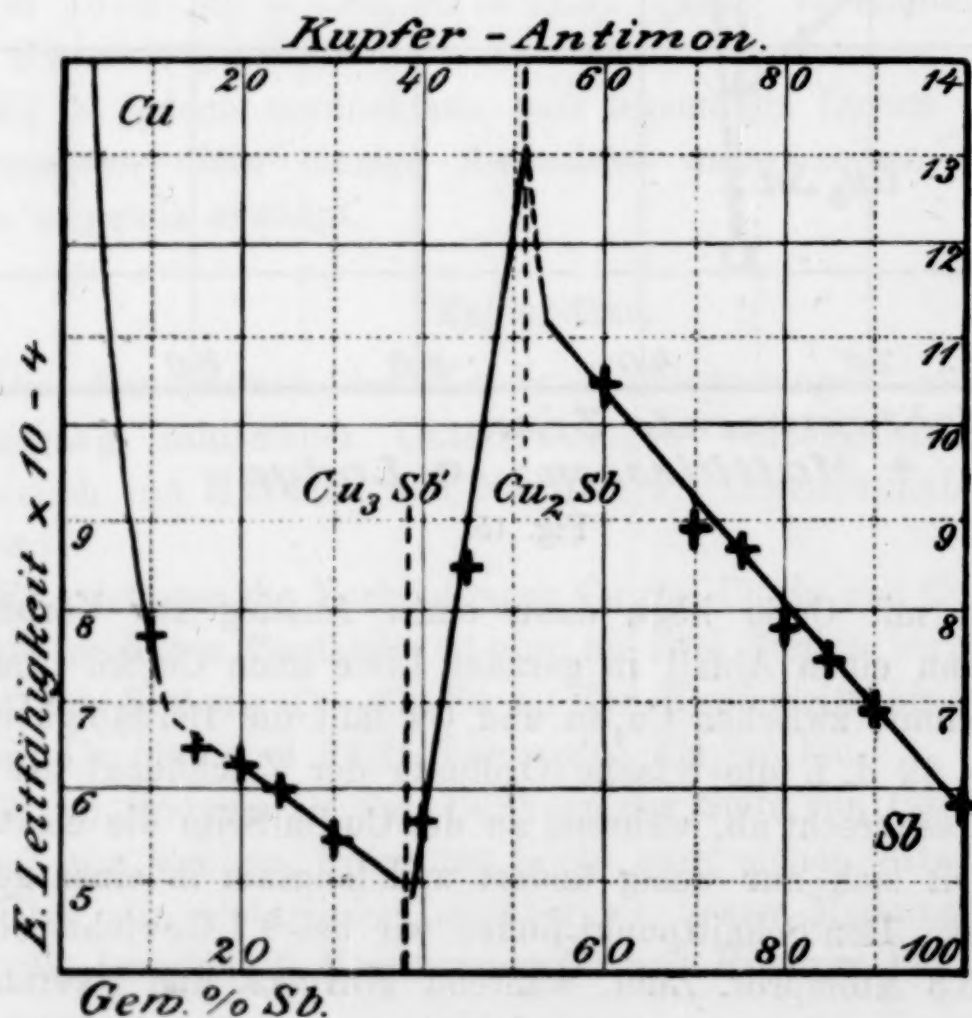


Fig. 16.

S. 300). Die Originalarbeit konnte ich mir leider nicht verschaffen. Aus dem Diagramm, das leider nicht ganz vollständig ist, geht hervor, daß die Kupfer-Antimonlegierungen zwei Verbindungen enthalten. Auf der Kupferseite deutet das Fehlen einer Eutektischen

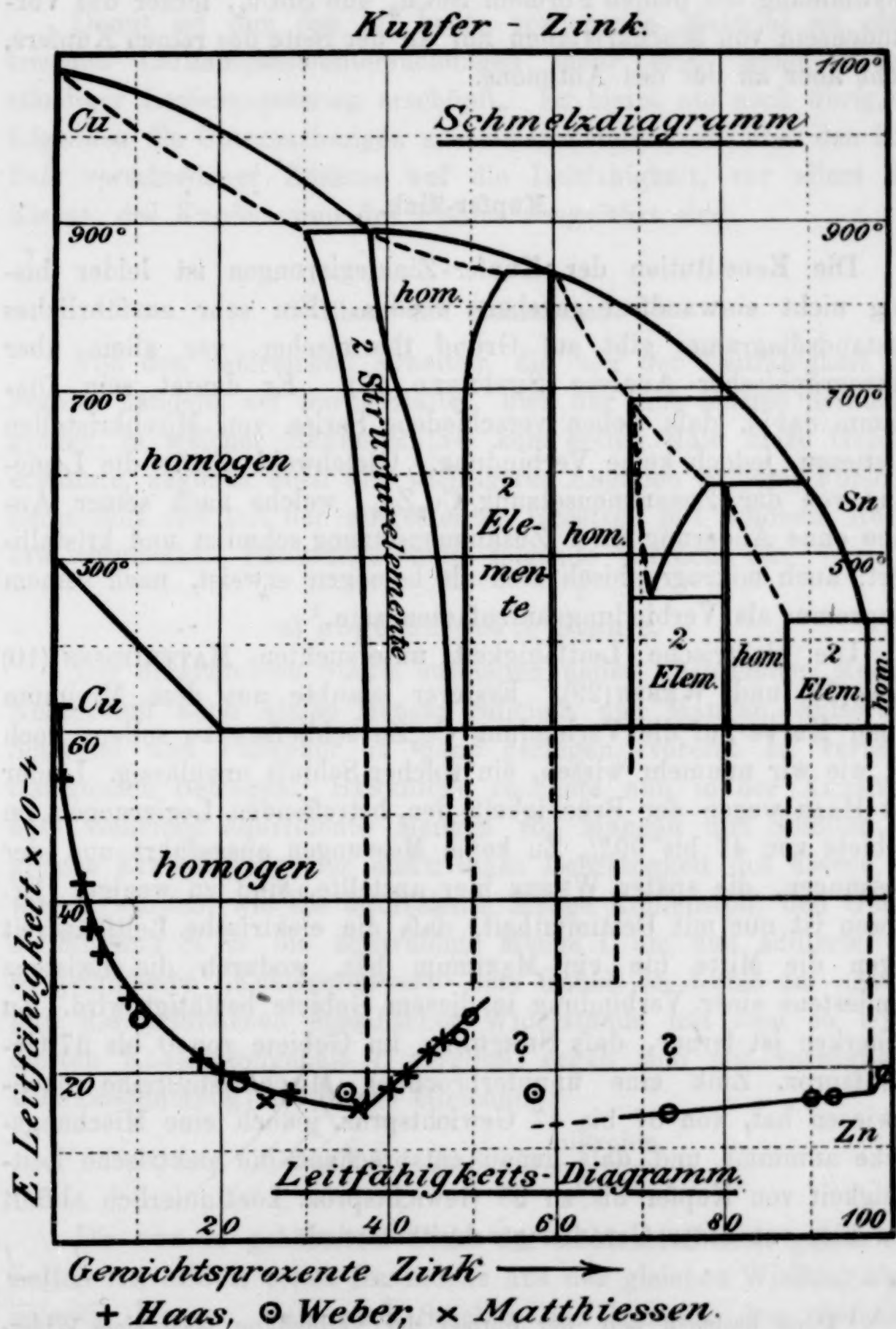


Fig. 17.

auf die Existenz von Mischkristallen in diesem Gebiete hin, auf der Antimonseite ist die Eutektische vorhanden.

Die elektrische Leitfähigkeitskurve hat KAMENSKY (13) mit Hilfe der Induktionswage festgestellt. Beide Methoden ergeben in Übereinstimmung die beiden Formeln SbCu_3 und SbCu_2 , ferner das Vorhandensein von Mischkristallen nur an der Seite des reinen Kupfers, nicht aber an der des Antimons.

Kupfer-Zink.

Die Konstitution der Kupfer-Zinklegierungen ist leider bislang nicht einwandfrei gegeben worden. Ein sehr ausführliches Zustandsdiagramm gibt auf Grund thermischer, vor allem aber mikrographischer Analyse SHEPHERD (47). Er deutet sein Diagramm dahin, daß sieben verschiedene Serien von Mischkristallen existieren, jedoch keine Verbindung. Gleichwohl dürfte die Legierung von der Zusammensetzung Cu_2Zn_3 , welche nach seiner Angabe ohne Änderung ihrer Zusammensetzung schmilzt und kristallisiert, auch mikrographisch sich als homogen erweist, nach seinem Diagramm als Verbindung aufzufassen sein.¹

Die elektrische Leitfähigkeit untersuchten MATTHIESSEN, (10) HAAS (25) und WEBER (29). Ersterer glaubte aus dem Minimum seiner Kurve auf die Verbindung Cu_2Zn schließen zu sollen, doch ist, wie wir nunmehr wissen, ein solcher Schluss unzulässig. Leider hat HAAS wegen der Brüchigkeit der betreffenden Legierungen im Gebiete von 47 bis 99% Zn keine Messungen ausgeführt und der Messungen, die später WEBER hier anstellte, sind zu wenige. Erwiesen ist nur mit Bestimmtheit, daß die elektrische Leitfähigkeit gegen die Mitte hin ein Maximum hat, wodurch die Existenz mindestens einer Verbindung in diesem Gebiete bestätigt wird. Zu bemerken ist ferner, daß SHEPHERD im Gebiete von 0 bis 37 Gewichtsproz. Zink eine ununterbrochene Mischkristallreihe nachgewiesen hat, von 37 bis 47 Gewichtsproz. jedoch eine Mischungslücke annimmt und daß genau entsprechend die elektrische Leitfähigkeit von Kupfer bis zu 38 Gewichtsproz. kontinuierlich abfällt und hier von einer Geraden geschnitten wird.

¹ Doch bestehen betr. der Formel der Verbindung noch viele Widersprüche zwischen den einzelnen Forschern (vergl. BAKER (45), usw).

Fünfter Abschnitt.

Elektrische Leitfähigkeitskurven bei geringem Gehalt einer Komponente.

Damit ist nun das bis heute vorliegende Material an elektrischen Leitfähigkeitsuntersuchungen mehr oder weniger vollständiger Legierungsserien erschöpft. Es bleibt nur noch übrig, im folgenden die Untersuchungen zusammenzustellen, die über den Einfluß verschiedener Zusätze auf die Leitfähigkeit, vor allem des Eisens, des Kupfers und des Platins ausgeführt sind.

Eisen und Kohlenstoff.

Von den zahlreichen Arbeiten, die von der Leitfähigkeit des Stahles handeln, sei mir gestattet, hier nur eine einzige herauszugreifen, in welcher BENEDICKS(34) zum ersten Male klare Gesetze erkannte, zugleich auch alle wichtigeren Angaben früherer Forscher heranzieht und mit den aufgestellten Gesetzen mit schönem Resultate vergleicht. BENEDICKS stellte folgende Versuche an:

a) abgeschreckte Stähle.

Die untersuchten Stähle enthielten neben wechselnden Mengen Kohlenstoff auch kleine Mengen Silicium und Mangan, außerdem Schwefel und Phosphor in ganz geringen, vorerst zu vernachlässigenden Beträgen. BENEDICKS rechnete nun in der Annahme, daß vielleicht äquivalente Mengen von Mangan und Silicium die gleiche Erniedrigung der elektrischen Leitfähigkeit des Eisens bewirken würden, wie die äquivalente Menge Kohlenstoff, den Gehalt an Mn und Si in die äquivalente Menge C um und addierte den so gefundenen „Kohlenstoffwert“ dem Gehalt an Kohle zu. Als er nun die gefundenen spezifischen Widerstände mit dem so korrigierten Kohlenstoffgehalt C verglich, ergab sich mit vorzüglicher Übereinstimmung die lineare Gleichung:

$$W = 7.6 + 26.8 \times C \frac{\text{mikrohm}}{\text{ccm}}.$$

Da nun in gehärtetem Stahl der Kohlenstoff stets gelöst enthalten ist, schloß schon BENEDICKS aus der gleichen Wirkung äquivalenter Mengen, daß auch Silicium und Mangan, den vielfachen Vermutungen anderer Forscher entsprechend, gelöst enthalten sein

müssen, und daß nur die gelösten Stoffe auf den Widerstand des Eisens merklichen Einfluß haben.

Hier begegnen wir also schon derselben Auffassung, die in weiterer Ausdehnung dieser Arbeit als Grundlage dient. Rechnet man BENEDICKS' spezifische Widerstände in Leitfähigkeiten um, so ist

$$\kappa = \frac{1}{7.6 + 26.8 n}$$

wo n jetzt statt C den Prozentgehalt an Kohlenstoff bezeichnet. Die sich ergebende elektrische Leitfähigkeitskurve ist für 0.1 bis 1% C in folgender Fig. 18 dargestellt. Es zeigt sich wieder die

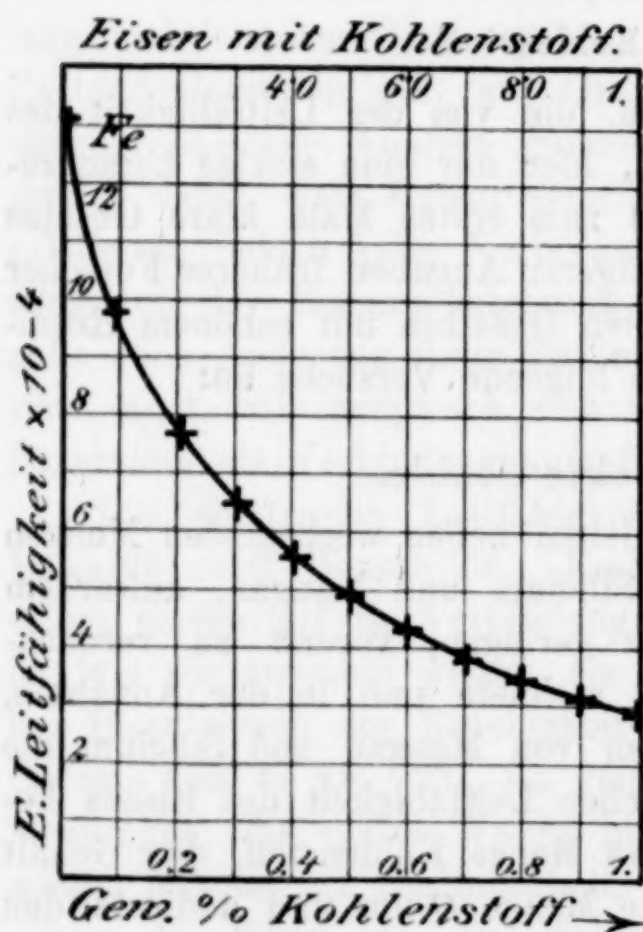


Fig. 18.

typische Gestalt der elektrischen Leitfähigkeitskurven fester Lösungen.

b) Langsam gekühlte Stähle.

BENEDICKS fand ferner, daß der Gehalt an ungelöstem Fe_3C den spezifischen Widerstand des Eisens nur wenig beeinflusst. Nach der von mir gegebenen Regel muß die Erniedrigung der elektrischen Leitfähigkeit dem Gehalt an ungelöstem Fe_3C proportional sein, daraus folgt aber, daß der spezifische Widerstand als das Reziproke der elektrischen Leitfähigkeit in der Tat bei kleinem Eisengehalt

zunächst nur sehr wenig steigen kann. Also auch hierin befinden sich meine Voraussetzungen mit BENEDICKS Berechnungen im Einklang.

Eisen mit verschiedenen Zusätzen.

Unter den zahlreichen vereinzeltten Angaben, die sich gelegentlich über die elektrische Leitfähigkeit verschiedener Stähle finden, sind sehr wenige verwertbar, da sie meistens ohne Analysen gegeben sind und der Gehalt an Verunreinigung selbst in kleinen

Eisen mit verschiedenen Zusätzen

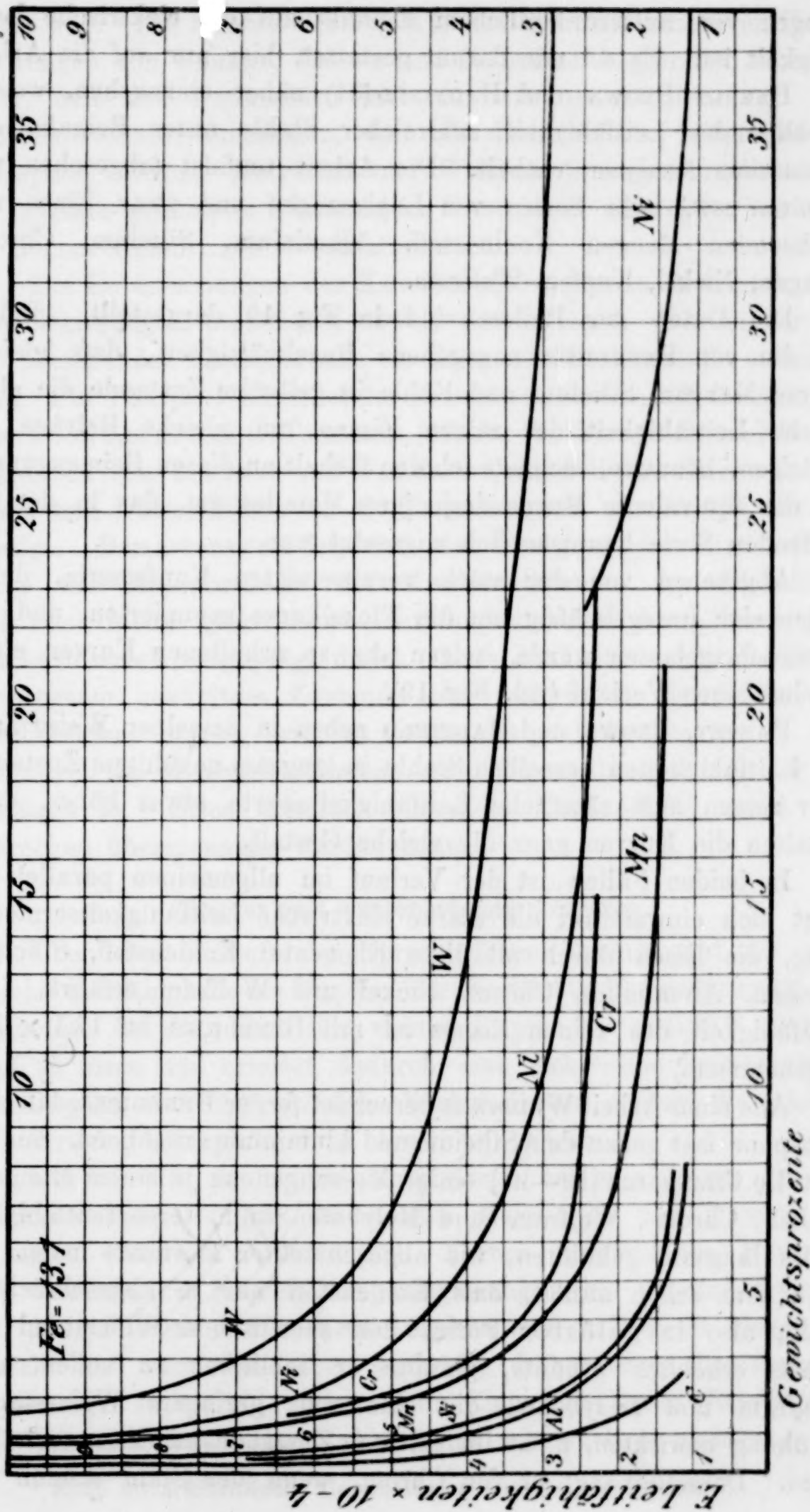


Fig. 19.

Mengen von außerordentlichem Einfluß auf die elektrische Leitfähigkeit ist. Es sei mir darum gestattet, hier nur auf die Arbeit von BARRET BROWN und HADFIELD(31) näher einzugehen, welche Tabellen der Leitfähigkeit zahlreicher Stähle unter Beigabe der chemischen Analysen enthält. Die Arbeit umfaßt (abgesehen von ternären usw.) acht Serien von Legierungen und zwar Eisen mit wachsenden Mengen Kohlenstoff, Aluminium, Silicium, Chrom, Mangan, Nickel, Kupfer, Wolfram.

Die Daten der Reihen sind in Fig. 19 dargestellt. Indem ich die von BENEDICKS angegebene Regelmäßigkeit, daß gleiche Atome Mangan, Silicium und Kohle in gelöstem Zustande die elektrische Leitfähigkeit des reinen Eisens um gleiche Beträge erniedrigen, benutzte, rechnete ich den Gehalt an diesen Beimengungen auf die äquivalente Menge desjenigen Metalles um, das in der betreffenden Serie hauptsächlich zugesetzt war.

Abgesehen von der stark verunreinigten Kupferserie, deren Daten sich unregelmäßig um die Nickelkurve gruppieren, und die darum fortgelassen wurde, zeigen die so erhaltenen Kurven einen regelmäßigen Verlauf (vgl. Fig. 19).

BARRET, BROWN und HADFIELD geben in derselben Weise auch die Leitfähigkeiten derselben Stähle in langsam gekühltem Zustande. Hier zeigen sich sämtliche Leitfähigkeitswerte etwas höher, doch behalten die Kurven ganz die gleiche Gestalt.

In beiden Fällen ist der Verlauf im allgemeinen parallel; es zeigt sich einwandfrei die starke elektrische Leitfähigkeitserniedrigung, die Eisen durch all diese Elemente: Kohlenstoff, Silicium, Mangan, Aluminium, Chrom, Nickel und Wolfram erfährt. (Die Leitfähigkeit des reinen Eisens ist mit BENEDICKS zu 13.1×10^{-4} angenommen.)

Aus einer Arbeit WEDDINGS berechnet ferner BENEDICKS, daß sich Phosphor fast genau dem Silicium und Aluminium anschließt. Endlich gibt Le CHATELIER (19—21) einige Messungen an je einem Mangan-, Nickel-, Chrom-, Wolfram- und Molybdän-Stahl, deren Leitfähigkeit er im langsam gekühlten, wie abgeschreckten Zustande maß. Da auch ihm schon auffiel, daß Kohlenstoff nur in abgeschrecktem Stahl, also in gelöster Form, den spezifischen Widerstand des Eisens erheblich erhöhte, glaubte er schließen zu sollen, daß Wolfram und Molybdän, die eine weit geringere Widerstandserhöhung bewirkten, nicht im gelösten Zustande im Eisen enthalten seien. Dasselbe sagt er von Chrom, wenn der Stahl schnell ge-

kühlt war. Die Kurven der Fig. 19, auf die ausführlicheren Untersuchungen von BARRET, BROWN und HADFIELD begründet, beweisen aber, daß der Unterschied hier nur ein quantitativer ist. Wir müssen vielmehr annehmen, daß all diese Metalle, einschließlic Phosphor, Chrom, Molybdän und Wolfram in abgeschrecktem wie in langsam gekühltem Zustande im Eisen, zum mindesten bei nicht zu hohem Gehalt, gelöst enthalten sind.

Die Untersuchungen der Konstitution, der in Rede stehenden Eisenlegierungen bestätigen, soweit sie vorliegen, daß in der Tat die betreffenden Elemente alle im Eisen als Mischkristalle enthalten sind. Für Phosphor-Eisen ist der Beweis von STEAD, (49) für Mangan-Eisen von LEVIN und G. TAMMANN, (56) für Wolfram-Eisen und Molybdän-Eisen von LAUTSCH und TAMMANN¹, für Silicium-Eisen, Kobalt-Eisen und Nickel-Eisen von G. TAMMANN und mir (52, 53) erbracht worden. Bemerkenswert ist, daß der Übergang der Mischkristallreihe der Eisenform in die Mischkristallreihe der Nickelform, sich auch in der elektrischen Leitfähigkeitskurve durch einen ganz analogen Knick ausgeprägt findet. Daß die Leitfähigkeit der Stähle in langsam gekühltem Zustande eine andere ist als die im abgeschreckten, beruht, wie LE CHATELIER mehrfach nachwies, darauf, daß die Mischkristallreihen eine Umwandlung analog der des α -Eisens in γ -Eisen erleiden und diese Umwandlung durch Abschrecken übersprungen werden kann.

Kupfer mit verschiedenen Zusätzen.

Über den Einfluß der verschiedenen Zusätze auf die elektrische Leitfähigkeit des Kupfers veröffentlichte MATTHIESSEN (8) eine besondere Arbeit. Nach ihm vermag Kupfer bis zu 0.05 % Kohlenstoff zu lösen und erleidet dadurch eine elektrische Leitfähigkeitserniedrigung von 62.05 auf 50. Nächste diesem erzeugt die stärkste Erniedrigung Phosphor, dann Arsen und Eisen.

Der Einfluß von Aluminiumzusätzen ergibt sich aus der Zusammenstellung einiger einzelner Messungen von DEWAR und FLEMING, (24) und WEBER (22). Ferner untersuchten FEUSSNER und LINDECK (26) Kupfer-Manganlegierungen bis zu einem Gehalt von 27 % Mangan. Alle diese Angaben sind in Fig. 20 zusammengestellt und vergleichshalber auch die früher schon besprochenen Legierungen (mit Gold, Silber, Zinn, Zink, Kobalt und Nickel) ebenfalls mit eingefügt. Der Maßstab ist mit solch ausgedehnter Ab-

¹ Noch unveröffentlichte Untersuchung im hiesigen Institut.

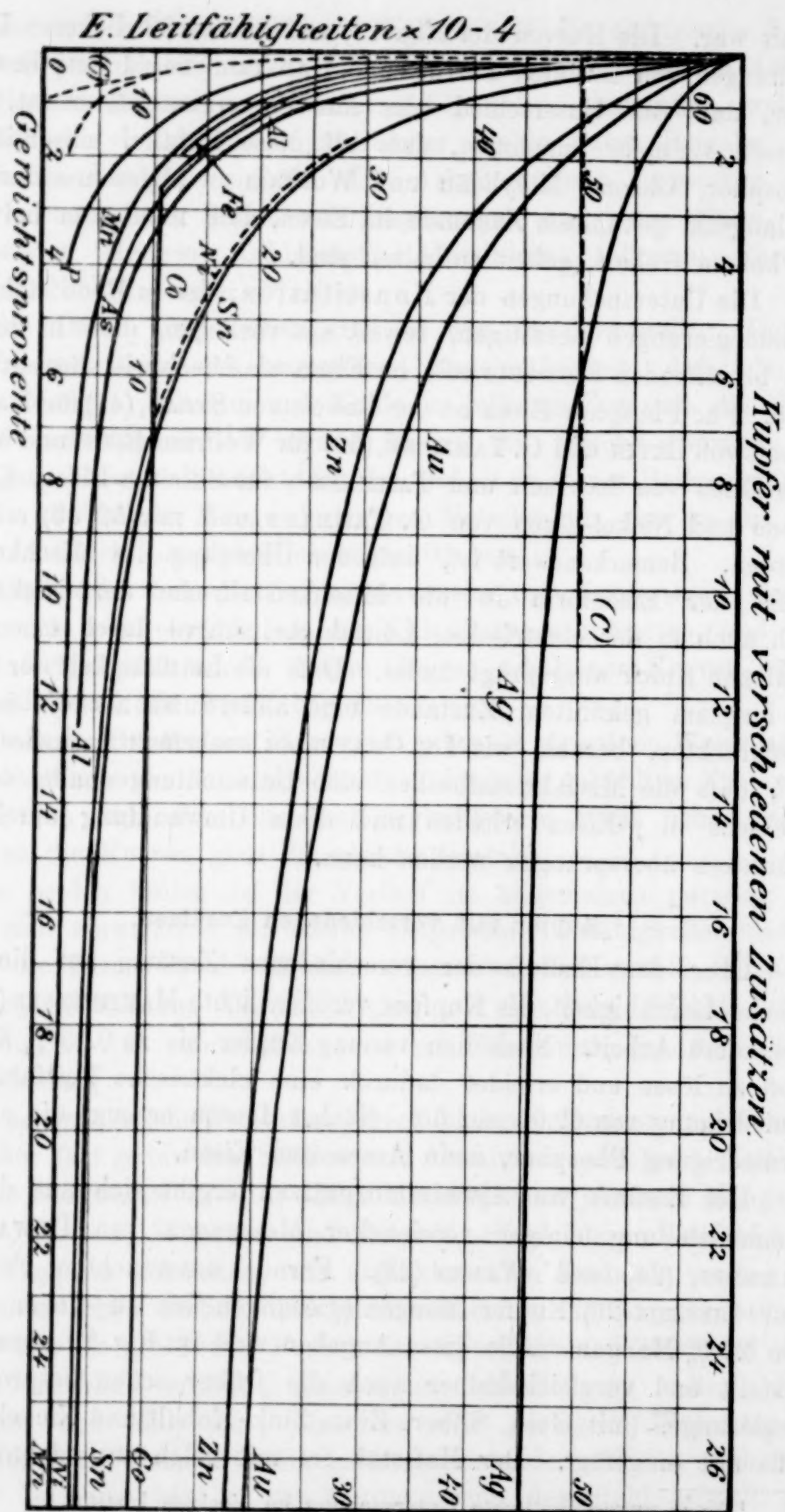


Fig. 20.

zisse und verkürzter Ordinate gewählt, daß die Gold-Kupfer- und die Silber-Kupferkurve (vgl. Fig. 8 und 9) fast flach gestreckt erscheint. Im Vergleich mit dieser zeigen die anderen Kurven die typische Form noch ungleich deutlicher. Es ist daher in all diesen Legierungen, soweit sie untersucht sind, Mischkristallbildung anzunehmen. Nur für Kobalt ist nach den Messungen REICHHARDTS die Sättigung schon bei 2.25% erreicht, wo dann die schon aus Fig. 7 bekannte gerade Linie einsetzt.

Daß hier tatsächlich überall Mischkristalle vorliegen, war größtenteils schon erwiesen. Für Eisen wird ferner dieser Beweis erbracht durch eine bislang unveröffentlichte Arbeit von SAHMEN im hiesigen Institut. Für Arsen und Phosphor stehen die Bestätigungen zurzeit noch aus, ebenso für Mangan, doch sei diesbezüglich auf nachstehendes verwiesen.

Die Platingruppe.

Zum Schluß bleibt noch eine Anzahl einzelner Bestimmungen von STRONDHAL, (14) BARUS, (18) CHEVALIER, (30) MATTHIESSEN (9) und DEWAR und FLEMING (23, 24) über die Leitfähigkeit einzelner Platin- und verwandter Legierungen. Ihre Daten sind in Fig. 21 zusammengefaßt. Auch hier ist die Kurvenform der Mischkristalle scharf ausgeprägt.¹

Danach weisen die elektrischen Leitfähigkeitsuntersuchungen innerhalb der Platingruppe, und die thermische Analyse der diese im periodischen System umgrenzenden Reihen Mn—Fe—Co—Ni—Cu und Cu—Ag—Au² gemeinsam mit außerordentlicher Wahrscheinlichkeit darauf hin, daß in dem ganzen Komplex dieser dreizehn Elemente überall Mischkristalle, oft in ausgedehntestem Maße, auftreten. Die bisher vielfach vertretene Anschauung, daß Isomorphismus bei den Metallen eine äußerst seltene Erscheinung sei³, ist danach wohl kaum noch haltbar. Es zeigte sich ferner, daß diese Metalle z. B. Kupfer, Silber, Eisen, Nickel usw. im kristallisierten Zustande, auch ganz heterogene Elemente wie Phosphor, Arsen, Kohlenstoff,

¹ Manche Konzentrationen sind nicht ganz zuverlässig, da BARUS statt der chemischen Zusammensetzung nur die spez. Gewichte gibt. So ergaben sich auch vorerst zwei verschiedene Kurven für Iridium. Eine wesentliche Verschiebung des Bildes dürfte indessen durch kleinere Konzentrationsänderungen kaum eintreten.

² Vergl. 38, 42, 43, 51, 52, 55, 56, 63.

³ Vergl. NERNST, Theoretische Chemie, 4. Aufl., S. 405.

Platingruppe

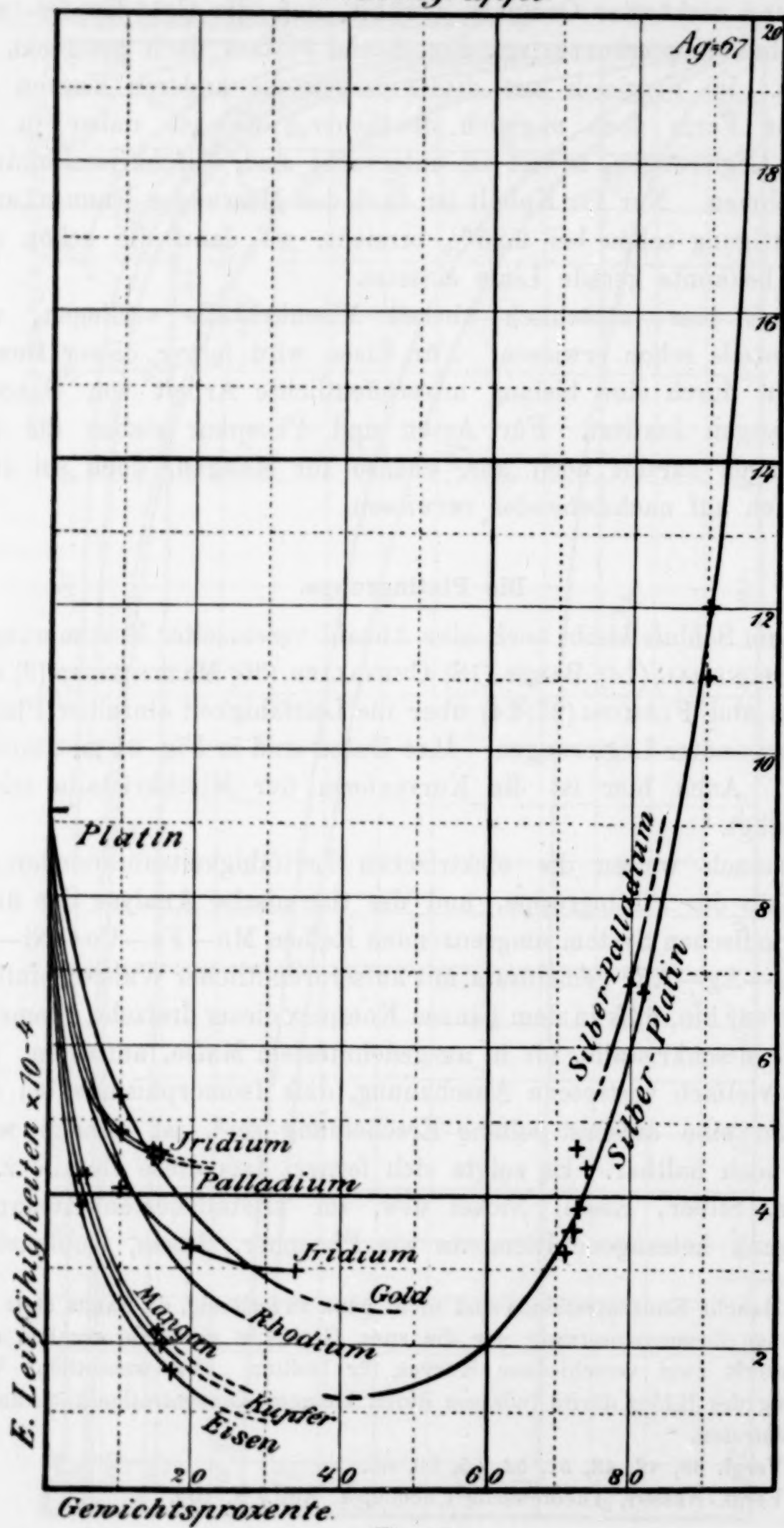


Fig. 21.

Zinn, Zink, Silicium als Mischkristalle lösen, während diese ihrerseits die umgekehrte Fähigkeit kaum zeigen. Das Auftreten von Mischkristallen scheint daher viel weniger an die chemische Ähnlichkeit der Elemente als an die Fähigkeit des einen (oder beider), andere Elemente in ihre Kristallform hineinzuzwingen, bedingt zu sein. Die Elemente mit dieser Fähigkeit (Platin-, Eisen-, Kupfergruppen) sind dieselben, die MATTHIESSEN nach der elektrischen Leitfähigkeit als Gruppe *B* bezeichnete (vgl. S. 398).

Sechster Abschnitt.

Ergebnisse.

Es sind im ganzen 25 vollständige binäre Legierungsreihen und eine große Anzahl unvollständiger untersucht worden. In acht¹ Reihen ergaben sich aus der elektrischen Leitfähigkeit Verbindungen. In folgender Tabelle sind die nach der thermischen Analyse und

Verbindungen.

	Nach den Ergebnissen d. Konstitutionsuntersuchg.	Nach der Theorie der E. Lf.
Au-Sn	AuSn e AuSn ₂ e AuSn ₄ e	AuSn w AuSn ₂ e AuSn ₄ w
Au-Pb	Au ₂ Pb e AuPb ₂ e m	nicht untersucht AuPb ₂ w AuPb ₄₋₆ w
Ag-Sn	Ag ₃ Sn e	nicht untersucht
Cu-Sn	Cu ₄ Sn e Cu ₃ Sn e CuSn e	Cu ₄ Sn e Cu ₃ Sn e CuSn e
Cu-Sb	Cu ₂ Sb e Cu ₃ Sb e	Cu ₂ Sb e Cu ₃ Sb e
Cu-Zn	Cu ₂ Zn ₃ w oder CuZn ₂ m	eine Verbindung (Formel noch fraglich)
Sb-Pb	nicht untersucht	SbPb
Sb-Sn	SbSn	SbSn m

¹ Zahlreiche weitere gehören unvollständig untersuchten Serien an.

die nach der elektrischen Leitfähigkeit anzunehmenden Verbindungen zusammengestellt. Ein e hinter der Formel bedeutet erwiesen, w wahrscheinlich gemacht, m möglich.

Es wurde somit in diesen Legierungen kein Widerspruch mit der thermischen Analyse gefunden.

Ferner ergab sich in sämtlichen 38 untersuchten binären Systemen,¹ sowie in den 36 unvollständig untersuchten Legierungen bezüglich der Grenzen der Mischbarkeit im festen Zustand, soweit die Exaktheit der bisherigen Untersuchungen reicht, stets vollkommene Übereinstimmung zwischen den Anforderungen der gegebenen Theorie und den beobachteten Tatsachen.

Zwei vereinzelte Ausnahmen fanden zwanglose Erklärung (vgl. S. 415 und 416).

Damit dürften wohl die vorausgeschickten Regeln als erwiesen angesehen werden und folgende Gesetze sich aufstellen lassen:

1. Diejenigen Legierungen, deren elektrische Leitfähigkeit eine lineare Funktion der Volum-Konzentration der beiden Legierungsbildner ist, besitzen keine merkliche (0.05%) Mischbarkeit im festen Zustande, und umgekehrt.

2. Die elektrische Leitfähigkeitskurve derjenigen Legierungen, die eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen bilden, verläuft zwar auch kontinuierlich von der einen reinen Komponente zur anderen, hat jedoch ein tiefes Minimum und erreicht die elektrischen Leitfähigkeitswerte der reinen Komponenten in sehr steilem Anstieg, so daß bei geringer Konzentration einer Komponente im Mischkristall ein weiterer Zusatz eine ungleich stärkere Erniedrigung hervorruft als derselbe bei höherer Konzentration und umgekehrt.

3. Bei begrenzter Mischbarkeit der Komponenten im kristallisierten Zustande gilt zwischen den Konzentrationen der gesättigten Mischkristalle das Gesetz 1 wie zwischen reinen Komponenten; zwischen den reinen Metallen und den gesättigten Mischkristallen gilt das Gesetz 2.

4. Existieren in einer Legierungsserie zweier Metalle m -Verbindungen, so läßt sich das Zustandsdiagramm in $m + 1$ einzelne binäre Diagramme zerlegen. Die elektrische Leitfähigkeit ist dann

¹ Die Metallverbindungen sind mitgezählt.

in jedem einzelnen System den Gesetzen 1 bis 3 unterworfen, wie bei reinen Metallen.

5. Die elektrische Leitfähigkeit in einem System kann niemals höher sein, als die gerade Verbindungslinie der Komponenten angibt (dieses schon von MATTHIESSEN angegeben).¹

Durch die Erkenntnis dieses gesetzmässigen und einfachen Zusammenhanges zwischen Konstitution und elektrischer Leitfähigkeit ist es möglich, aus einer exakt gegebenen Leitfähigkeitskurve die Konstitution einer Legierungsreihe (bei der betreffenden Temperatur) mit Bestimmtheit abzulesen. In umgekehrter Richtung lassen sich nur qualitative Schlüsse aufstellen, solange die Leitfähigkeit der Metallverbindungen und die „spezifische Leitfähigkeitserniedrigung“ der Metalle nicht zahlenmässig feststeht.

Die von LIEBENOW aufgestellte Behauptung, daß Verbindungen in einer Legierungsreihe sich durch eine scharfe Spitze in der Leitfähigkeitskurve stets verraten müßten, hat sich in solcher Allgemeinheit durch diese Untersuchungen nicht bestätigt. Wir sahen z. B., daß die Spitze der Verbindung AuSn nur schwach ausgeprägt war. Die Verbindungen AuSn_4 , Cu_4Sn und Cu_3Sb u. a. m. zeigten sogar ein Minimum. Dafür, daß eine Verbindung eine Spitze zeigt, ist vielmehr vorausgehende Bedingung, daß sie nach beiden Seiten hin (wenn auch nur in geringem Masse) Mischkristalle zu bilden imstande ist. Bildet sie solche nur nach einer Seite, so entsteht ein plateauartiger Absturz der elektrischen Leitfähigkeitskurve. Der Sachverhalt ist hier so, daß aus dem Fehlen einer Spitze nicht auf die Abwesenheit von Verbindungen, wohl aber aus dem Vorhandensein einer Spitze mit unbedingter Sicherheit auf die Existenz einer Verbindung an der betreffenden Stelle geschlossen werden kann.

Es tritt manchmal der Fall ein, daß in einer Reihe von Mischkristallen sich einer findet, welcher ohne Änderung seiner Zusammensetzung schmilzt und kristallisiert. Es liegt dann nahe, solche Kristalle als Verbindungen anzusprechen. Gerade in diesem Falle — d. h. bei der Existenz von Mischkristallreihen nach beiden Seiten hin — muß dann aber eine solche Verbindung, wenn sie wirklich

¹ Daß eine Metallverbindung jedoch auch eine höhere E. Lf. haben kann als ihre Komponenten, ist zunächst durchaus nicht ausgeschlossen. Nur wenn dies der Fall ist, besteht die Hoffnung, daß je eine Legierung gefunden werden kann, deren E. Lf. annähernd der von Kupfer, Silber und Gold gleich käme.

als Legierung anzusehen ist, eine scharfe Spitze der elektrischen Leitfähigkeitskurve zeigen. Hier begegnen wir also einem neuen Kriterium für den Begriff der Verbindung gegenüber dem homogenen unverändert schmelzenden Mischkristall. In diesem zeigen sich die merkwürdigen Hemmungen des elektrischen Stromes, die bei dem geringsten Gehalt einer zweiten Atom- oder Molekülart im homogenen Kristall durch die starke Abnahme der Leitfähigkeit verraten wird; in der reinen Verbindung ist der ganze Raum des Kristallinnern aus ganz gleichartigen Molekeln erfüllt und darum die elektrische Leitfähigkeit eine maximale.

Die zunächst so merkwürdig erscheinende ungeheure Erniedrigung der Leitfähigkeit reiner Metalle durch kleinste Mengen im kristallisierten Zustande gelöster Stoffe, wirft ein neues Licht auf die vielfachen Versuche den Widerstand der Metalle auf Diskontinuitäten im inneren Aufbau und das Auftreten von Thermokräften innerhalb derselben zurückzuführen, und dürfte daher vielleicht einen Weg angeben, einmal weiter zum Verständnis des Wesens der metallischen Leitung selber vorzudringen.

Literaturverzeichnis.

a) betr. die Leitfähigkeit.

- 1) MATTHIESSEN 1863, Report. Brit. Assoc., S. 37.
- 2) LE CHATELIER 1895, *Revue général des Sciences*, 6 529.
- 3) ROOZEBOOM 1904, Die heterogenen Gleichgewichte, S. 186 ff.
- 4) RAYLEIGH 1896, *Nature* 54, 154.
- 5) LIEBENOW 1897, *Z. f. Elektroch.* 4, 201.
- 6) MATTHIESSEN 1858, *Pogg. Ann.* 103, 428.
- 7) MATTHIESSEN 1860, *Pogg. Ann.* 110, 190.
- 8) MATTHIESSEN und HOLZMANN 1860, *Pogg. Ann.* 110, 222.
- 9) MATTHIESSEN 1862, Report. Brit. Assoc., S. 136.
- 10) MATTHIESSEN 1863, Report. Brit. Assoc., S. 127.
- 11) ROBERTS 1879, *Phil. Mag.* [5] 8, 57. 551.
- 12) LODGE 1879, *Phil. Mag.* [5] 8, 554.
- 13) KAMENSKY 1884, *Phil. Mag.* [5] 17, 270.
- 14) STRONDHAL und BARUS 1884, *Abh. Kgl. Böhm. Ges. d. Wiss. math.-nat. Kl.* [6] 12, Nr. 14.
- 15) RIGHI 1884, *Journ. Phys.* [2] 3, 355.
- 16) ETTINGSHAUSEN u. NERNST 1888, *Wied. Ann.* 33, 474.
- 17) WEBER 1888, *Wied. Ann.* 34, 576.
- 18) BARUS 1888, *Sill. Amer. Journ. Science* [3] 36, 427.
- 19) LE CHATELIER 1890, *Compt. rend.* 111, 454.
- 20) LE CHATELIER 1894, *Compt. rend.* 119, 272.
- 21) LE CHATELIER 1898, *Compt. rend.* 126, 1709. 1782.
- 22) WEBER 1891, Dissertation Berlin.

- 23) DEWAR u. FLEMING 1892, *Phil. Mag.* [5] **34**, 326.
- 24) DEWAR u. FLEMING 1893, *Phil. Mag.* [5] **36**, 271.
- 25) HAAS 1894, *Wied. Ann.* **52**, 673.
- 26) FEUSSNER u. LINDECK 1895, *Abhdlg. d. phys.-techn. Reichsanst.* **2**, 501.
- 27) FEUSSNER 1891, Ber. über d. Hauptvers. d. Int. Electr. Congr. Frankfurt, 2. Teil, S. 94; 1901, *Verh. d. phys. Ges. Berlin* **10**, 109.
- 28) IHLE 1896, *Jahresber. d. kgl. Gymn. Dresden-Neustadt* **22**, 3.
- 29) WEBER 1899, *Wied. Ann.* **68**, 705.
- 30) CHEVALIER 1902, *Journ. phys.* [4] **1**, 157.
- 31) BARRETT BROWN u. HADFIELD 1902, *Journ. Inst. Electr. Engin* **31**, 674.
- 32) JAEGER u. DISSELHORST 1900, *Wiss. Abhandlgn. d. phys.-techn. Reichsanstalt* **3**, 269.
- 33) REICHHARDT 1901, *Drudes Ann.* **6**, 832.
- 34) BENEDICKS 1902, *Zeitschr. phys. Chem.* **40**, 545.
- 35) SCHULZE 1902, *Drudes Ann.* **9**, 555.
- 36) STURM 1904, Dissertation Rostock.

b) betr. die Konstitution.

- 37) RUDBERG 1830, *Pogg. Ann.* **18**, 240.
- 38) ERHARD u. SCHEVTEL 1879, *Jahrb. für Berg- u. Hüttenwesen*, S. 17.
- 39) HEYCOCK u. NEVILLE 1897, *Journ. Chem. Soc.* **71**, 383.
- 40) HEYCOCK u. NEVILLE 1897, *Phil. Trans.* **189 A**, 25.
- 41) HEYCOCK u. NEVILLE 1902, *Proc. Roy. Soc. Lond.* **69**, 320.
- 42) ROBERTS, AUSTEN u. KIRKE ROSE 1900, *Proc. Roy. Soc. Lond.* **67**, 105.
- 43) ROBERTS, AUSTEN u. KIRKE ROSE 1903, *Proc. Roy. Soc. Lond.* **71**, 161.
- 44) KAPP 1901, Dissertation Königsberg.
- 45) BAKER 1901, *Proc. Roy. Soc. London* **68**, 9.
- 46) BAIKOW 1902, Veröffentl. des Wegebauinstitutes Petersburg.
- 47) SHEPHERD 1904, *Journ. Phys. Chem.* **8**, 421.
- 48) SHEPHERD 1905, *Journ. Phys. Chem.* **9**, 504.
- 49) STEAD 1900, *Engineering*, 19. Oct.
- 50) TAMMANN 1905, *Z. anorg. Chem.* **45**, 24.
- 51) GUERTLER u. TAMMANN 1904, *Z. anorg. Chem.* **42**, 253.
- 52) GUERTLER u. TAMMANN 1905, *Z. anorg. Chem.* **45**, 205.
- 53) GUERTLER u. TAMMANN 1905, *Z. anorg. Chem.* **47**, 163.
- 54) GUERTLER u. TAMMANN 1906, *Z. anorg. Chem.* **51**.
- 55) LEVIN u. TAMMANN 1905, *Z. anorg. Chem.* **45**, 238.
- 56) LEVIN u. TAMMANN 1905, *Z. anorg. Chem.* **47**, 136.
- 57) HÜTTNER u. TAMMANN 1905, *Z. anorg. Chem.* **44**, 131.
- 58) VOGEL 1905, *Z. anorg. Chem.* **45**, 11.
- 59) VOGEL 1905, *Z. anorg. Chem.* **46**, 60.
- 60) VOGEL 1906, *Z. anorg. Chem.* **50**, 145.
- 61) GWYER 1906, *Z. anorg. Chem.* **49**, 311.
- 62) PETRENKO 1906, *Z. anorg. Chem.* **50**, 133.
- 63) RUER 1906, *Z. anorg. Chem.* **51**.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Oktober 1906.

Autorenregister und Sachregister

zu den Bänden 49, 50, 51.

Autorenregister.

A.

- Abegg, R., Über die Fähigkeit der Elemente, miteinander Verbindungen zu bilden 50, 309.
— und Hamburger, A., Über die festen Polyjodide der Alkalien, ihre Stabilität und Existenzbedingungen bei 25° 50, 403.
— und Pick, H., Untersuchungen über die Elektroaffinität der Anionen II 51, 1.
D'Ans, J., Zur Kenntnis der sauren Sulfate I. Zwei saure Sulfate des Natriums 49, 356.
Ashley, R. H., Die Analyse von Dithionsäure und Dithionaten 51, 116.

B.

- Baur, E., Zur Begründung der Stöchiometrie 50, 199.
Baxter, G. P., Revision des Atomgewichtes von Brom 50, 389.
— und Coffin, F. B., Revision des Atomgewichtes von Kobalt 51, 171.
— und Hines, M. A., Revision des Atomgewichtes von Mangan 51, 202.
— — und Frevert, H. L., Revision des Atomgewichtes von Kadmium 49, 415.

- Beckmann, E., Molekulargrößen einiger anorganischer Körper 51, 96.
— Molekulargröße anorganischer Verbindungen in siedendem Chinolin 51, 236.
Belluccini, J. u. Parravano, N., Über die Konstitution einiger Plumbate 50, 107.
— — Über eine neue Reihe isomorpher Salze 50, 101.
Benedicks, C., Über die Deduktion d. Stöchiometrischen Gesetze 49, 284.
Bemmelen, J. M. van, Über den Unterschied zwischen Hydraten und Hydrogelen u. die Modifikationen d. Hydrogele (Zirkonsäure und Metazirkonsäure) 49, 125.
Biltz, W. u. Wilke-Dörfurt, E., Die Sulfide des Rubidiums und Cäsiums 50, 68.
Le Blanc, M. und Novotný, K., Über die Kaustizierung v. Natriumkarbonat und Kaliumkarbonat mit Kalk 51, 181.
Boeke, H. E., Die Mischkristalle von wasserfreiem Natriumsulfat, -Molybdat und -Wolframat 50, 355.
— Über das Verhalten von Baryum und Calciumkarbonat bei hohen Temperaturen 50, 244.

Bruhns, G., Über die Titerstellung von Jod- bzw. Thiosulfatlösung 49, 277.

Bünz, R. siehe: Gutbier, A.

C.

Carstens, J. siehe: Seubert, K.

Chikashigé, M., Über Wismut-Thalliumlegierungen. Metallogr. Mittlg. Göttingen XXXVI 51, 328.

Coffin, F. B. siehe: Baxter, G. P.

Cox, A. J., Die Chromate von Quecksilber, Wismut und Blei 50, 226.

D.

Deussen, E., Zur Kenntnis d. Flusssäure 49, 297.

Doerincel, Fr., Über die Verbindungen des Mangans mit Silicium 50, 117.

Dolezalek, F. und Finckh, K., Löslichkeit und Oxydationspotential von Plumbisulfat und Plumbioxyd 51, 320.

— — Zur Thermodynamik d. heterogenen hydrolytisch. Gleichgewichtes 50, 82.

Dukelski, M., Über Borate 50, 38.

— Über eine neue Art der Entstehung von Quecksilberoxychloriden 49, 336.

F.

Farup, P., Über die Einwirkungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs, Kohlendioxyds und Wasserdampfes auf Kohlenstoff 50, 270.

Feit, W. und Przibylla, K., Die Bestimmung des Atomgewichtes der Elemente der seltenen Erden 50, 249.

Finckh, K. siehe: Dolezalek, F.

Fleischmann, F. siehe: Haber, F.

Foster, G. W. A. siehe: Haber, F.

Frevert, H. L. siehe: Baxter, G. P.

G.

Gröger, M., Über die Chromate des Kobalts 49, 195.

Gröger, M., Über die Chromate des Nickels 51, 348.

Großmann, H. und Schück, B., Über einige Äthylendiammoniumdoppelsalze 50, 21.

— — Über die Verbindungen der Metallrhodanide mit organischen Basen 50, 1.

Gwyer, A. G. C., Über Aluminium-Wismut und Aluminium-Zinnlegierungen 49, 311.

Grube, G., Über die Legierungen d. Magnesiums mit Kadmium, Zink, Wismut und Antimon 49, 72.

Guertler, W., Über die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen. Metallogr. Mitt. XXXVII 51, 397.

— siehe: Tammann, G.

Gutbier, A. und Bünz, R., Über die Peroxyde des Wismuts 49, 432; 50, 216.

H.

Haber, F. und Fleischmann, F., Über die Knallgaskette I 51, 245.

— — Über die umkehrbare Einwirkung von Sauerstoff auf Chlormagnesium 51, 336.

— Über die Knallgaskette III 51, 356.

— und Foster, G. W. A., Über die Knallgaskette II 51, 289.

Habermann, J., Notiz über das beständige Kupferhydroxyd und das basische Salz $7\text{CuO} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Brochantit 50, 318.

Hamburger, A. siehe: Abegg, R.

Hauser, H. siehe: Lorenz, R.

Hileman, A., Die Abscheidung und alkalimetrische Bestimmung von

Siliciumfluorid bei der Analyse von Fluoriden 51, 138.
Hines, M. A. siehe: Baxter, P. G.

J.

Jacobsohn, F. s.: Rosenheim, A.
Jänecke, E., Über eine neue Darstellungsart der wässerigen Lösungen zweier und dreier gleichioniger Salze, reziproker Salzpaare und der van't Hoff'schen Untersuchungen über ozeanische Salzablagerungen 51, 132.
Jellinek, K., Über Zersetzungsgeschwindigkeit von Stickoxyd und Abhängigkeit derselben von der Temperatur 49, 229.

K.

Kohn, M., Bemerkung über die Reduktion des blauen Eisencyanverbindungen 49, 443.
— Zur Kenntnis des gefällten basischen Zinkkarbonats und des gefällten Kadmiumkarbonats 50, 315.
Koss, M. siehe: Rosenheim, A.
Krebs, R. siehe: Weinland, R. F.

L.

Lorenz, R. und Hauser, H., Zur Oxydtheorie der Knallgaskette 51, 81.
— und Ruckstuhl, W., Kaliumbleichchloride 51, 71.
Lossew, K., Über die Legierungen des Nickels mit Antimon. Metallogr. Mittlg. XXIV 49, 58.
Lutz, O., Über den Brechweinstein als Urtitersubstanz in der Jodometrie 49, 338.

M.

Marc, R., Über das Verhalten des Selen gegen Licht und Temperatur III 50, 446.

Margosches, B. M., Beiträge zur Kenntnis des Silbermonochromats II 51, 231.

Marino, L., Einige Beobachtungen über die elektrolytische Darstellung der Vanadosalze und über die Eigenschaften der Vanado- und Vanadisalze 50, 49.

Mathewson, C. H., Natrium-Blei-, Natrium-, Kadmium-, Natrium-, Wismut u. Natrium-Antimonlegierungen 50, 171.

Maxson, R. N., Die kolorimetrische Bestimmung geringer Mengen von Gold 49, 172.

Menschutkin, B. N., Über die Ätherate des Brom- u. Jodmagnesiums 49, 34. 207.

Meyer, V. J. siehe: Rosenheim, A.
Milbauer, J., Die Einwirkung einiger Gase auf Sulfocyanalkalium bei höheren Temperaturen 49, 46.

Moldenhauer, W., Über die Einwirkung von Sauerstoff und Wasserdampf auf Chlormagnesium 51, 369.

Moody, S. F., Die Hydrolyse der Salze von Eisen, Chrom, Zinn, Kobalt, Nickel und Zink bei Gegenwart von Jodiden und Jodaten 51, 121.

Moser, L., Über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Wismutsalze 50, 33.

Müller, E. und Spitzer, F., Über anodische Oxydbildung u. Passivität 50, 321.

N.

Nernst, W., Über die Bildung von Stickoxyd bei hohen Temperaturen 49, 213.

Novotný, K. siehe: Le Blanc, M.

O.

Olie, J. jr., Gleichgewichte und Umwandlungen der isomeren Chromchloridhydrate 51, 29.

P.

- Parravano, N. siehe: Belluccini, J.
 Parsons, Ch. L. und Robinson, Wm. O., Gleichgewichte im System: Berylliumoxyd, Oxalsäure u. Wasser 49, 178.
 Petrenko, G. I., Über die Legierungen des Silbers mit Thallium, Wismut und Antimon. Metallogr. Mittlg. XXXII 50, 133.
 Pfeiffer, P. und Tapuach, M., Chlorostibane von Dichlorosalzen 49, 437.
 Pick, H. siehe: Abegg, R.
 Przibylla, K. siehe: Feit, W.

R.

- Rabe, O., Thalliumoxyde II 50, 158.
 Ramberg, L., Über die Platosalze einiger schwefelhaltiger organischer Säuren 50, 439.
 Robinson, Wm. O. siehe: Parsons, Ch. L.
 Rosenheim, A., Die Darstellung von Molybdänsäuredihydrat 50, 320.
 — und Jacobsohn, F., Die Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf einige Metallsäureanhydride 50, 296.
 — und Koss, M., Untersuchungen über die Halogenverbindungen des Molybdäns und Wolframs 49, 148.
 — und Meyer, V. J., Über die Thio-karbamidverbindungen zweiwertiger Metallsalze 49, 13.
 — — Notiz über die Absorptionsspektren von Lösungen isomerer komplexer Kobaltsalze 49, 28.
 — und Stadler, W., Über Verbindungen des Thiokarbamids u. Xanthogenamids mit Salzen des einwertigen Kupfers 49, 1.
 Ruckstuhl, W. siehe: Lorenz, R.
 Ruer, R., Über die Legierungen des Palladiums mit Kupfer 51, 223.
 — Über Bleioxychloride 49, 365.

- Ruer, R., Über die Legierungen des Palladiums mit Gold 51, 391.
 — Über die Modifikationen des Bleioxyds 50, 265.
 — Über die Legierungen des Palladiums mit Silber 51, 315.
 Rupp, E., Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit des Meerwassers 49, 190.

S.

- Sahmen, R., Über Kupfer-Kadmiumlegierungen 49, 301.
 Schück, B. siehe: Grossmann, H.
 Seubert, K. und Carstens, J., Zur Kenntnis der Chromsäure als Oxydationsmittel I 50, 53.
 Spitzer, F. siehe: Müller, E.
 Stadler, W. siehe: Rosenheim, A.

T.

- Tammann, G. und Treitschke, W., Über das Zustandsdiagramm v. Eisen und Schwefel 49, 320.
 — Über die Fähigkeit der Elemente, miteinander Verbindungen zu bilden 49, 113.
 — und Guertler, W., Die Silicide des Nickels 49, 92.
 Tapuach, M. siehe Pfeiffer, P.
 Tower, O. J., Die Löslichkeit von Stickoxyd u. Luft in Schwefelsäure 50, 382.
 Treitschke, W., Über Antimon-Kadmiumlegierungen. Metallogr. Mittlg. XXXV 50, 219.
 — siehe: Tammann, G.

V.

- Vogel, R., Über die Legierungen des Goldes mit Wismut und Antimon 50, 145.

W.

- Wegscheider, R., Vorlesungsversuch
über Kobaltnitrite 49, 441.
Weinland, R. F. und Krebs, R.,
Über violette Chromisulfate 49, 157.
Wild, W., Über quantitative Bestim-
mung von Cyanaten neben Cyaniden
49, 122.
Wilke-Dörfurt, E. siehe: Biltz, W.

Williams, R. S., Über Antimon-
Thalliumlegierungen 50, 127.

Z.

- Žemczužnyj, S. F., Zink-Antimon-
legierungen 49, 284.
— Über die Legierungen des Magne-
siums mit Silber 49, 400.

Sachregister.

A.

- Absorptionsverbindungen 49, 125.
Alkalien, Polyjodide 50, 403.
Alkalimetrische Bestimmung von Siliciumfluorid in Fluoriden 51, 158.
Aluminium — Legierung mit Wismut und Zinn 49, 311.
— Molekulargröße 51, 96.
Aluminiumoxyd anod. Erzeugung 50, 327.
Ammoniak, flüss. — Einwirkung auf einige Metallsäureanhydride 50, 297.
Anodische Oxyderzeugung 50, 326.
Antimon, Legierungen mit Kadmium 50, 217.
— Legierung mit Magnesium 49, 87.
— Legierung mit Natrium 50, 192.
— Legierung mit Nickel 49, 58.
— Legierung mit Silber 50, 133.
— Legierung mit Thallium 50, 127.
— Legierung mit Zink 49, 384.
Asorptionsspektren, isomerer komplexer Kobaltsalzlösungen 49, 28.
Ätherate des Brom- und Jodmagnesiums 49, 34.
Atomgewichtsbestimmung von: Brom 50, 389; Europium 50, 259; Gadolinium 50, 260; Kadmium 49, 415; Kobalt 51, 171; Lanthan 50, 257; Mangan 51, 202; Neodym 50, 258; Praseodym 50, 257; Samarium 50, 259; Ytterbium 50, 261; Yttrium 50, 262.

Äthylendiammoniumdoppelsalze 50, 21.

B.

- Baryum- und Calciumkarbonat bei hohen Temperaturen 50, 244.
Basen, Verbindungen mit Metallrhodaniden 50, 1.
Basisches Kupfersalz, Bronchantit 50, 318.
Berylliumoxyd, Gleichgewicht mit Oxalsäure und Wasser 49, 178.
Blei, Legierung mit Natrium 50, 172.
Bleibichromat 50, 232.
Bleioxychloride 49, 365.
Bleioxyd, über verschiedene Modifikationen des — 50, 265.
Blei, Verbindungen mit Thiokarbamid 49, 17.
Bleiverbindungen s. auch Plumbiverbindungen.
Bleisuperoxyd, Löslichkeit 51, 323.
Borate 50, 38.
Brechweinstein als Urtitersubstanz in der Jodometrie 49, 338.
Bronchantit 50, 318.
Brom, Revision des Atomgewichtes 50, 389.

C.

- Calcium- und Baryumkarbonat bei hohen Temperaturen 50, 244.
Cäsium, Sulfide 50, 67.

Chlorostibane von Dichlorosalzen 49, 437.

Chromate des Kobalts 49, 195.

— des Nickels 51, 348.

— von Quecksilber, Wismut und Blei 50, 226.

Chromchloridhydrate 51, 30.

Chromisulfate, violette 49, 157.

Chromsalze, Hydrolyse 51, 123.

Chromsäure als Oxydationsmittel 50, 53.

Cyanate, quantitative Bestimmung neben Cyaniden 49, 122.

Cyanide, quantitative Bestimmung neben Cyanaten 49, 122.

D.

Darstellungsform der wässrigen Lösungen zweier und dreier gleichioniger Salze und reziproker Salzpaare und der van't Hoff'schen Untersuchungen über ozeanische Salzablagerungen 51, 132.

Dichlorosalze, Chlorostibane 49, 437.

Dithionate, Analyse 51, 116.

Dithionsäure, Analyse 51, 116.

E.

Einwirkungsgeschwindigkeit d. Sauerstoffs, Kohlendioxyds u. Wasserdampfes auf Kohlenstoff 50, 276.

Eisencyanverbindungen, Reduktion 49, 443.

Eisenoxyd anod. Erzeugung 50, 327.

Eisensalze, Hydrolyse 51, 121.

Eisen und Schwefel, Zustandsdiagramm 49, 320.

Eisen, Verbindungen mit Thiokarbamid 49, 25.

Elektrische Leitfähigkeit der Legierungen — Über die 51, 397.

Elektroaffinität der Anionen 50, 1.

Elemente, Fähigkeit miteinander Verbindungen zu bilden 49, 113.

Erdalkali, Verbindungen mit Thiokarbamid 49, 26.

Erden, Atomgewichtsbestimmung der seltenen — 50, 249.

Europium, Atomgewichtsbestimmung 50, 259.

F.

Fähigkeit der Elemente, Verbindungen zu bilden 50, 309.

Fluoride, alkalimetrische Bestimmung des Siliciumfluorids 51, 138.

Flusssäure zur Kenntnis der — 49, 297.

G.

Gadolinium, Atomgewichtsbestimmung 50, 260.

Gasketten siehe: Knallgaskette.

Gleichgewichte u. Umwandlungen der isomeren Chromchloridhydrate 51, 71.

Gleichionige Salze, Darstellungsform 51, 132.

Gold, Legierung mit Antimon 50, 151.

— Legierungen mit Palladium 51, 391.

— Legierung mit Wismut 50, 145.

— kolorimetrische Bestimmung 49, 172.

H.

Halogenverbindungen des Molybdäns und Wolframs 49, 148.

Heterogenes, hydrolytisches Gleichgewicht zur Thermodynamik 50, 82.

Hydrate, Unterschied zwischen Hydrogelen 49, 125.

Hydrolyse der Salze von Eisen, Chrom, Zinn, Kobalt, Nickel und Zink bei Gegenwart von Jodiden u. Jodaten 51, 121.

Hydrogele, Unterschied v. Hydraten, und Modifikationen 49, 125.

J. I.

Jod- bzw. Thiosulfattiterstellung 49, 277.

Jodometrie, Brechweinstein als Ur-
titersubstanz 49, 338.

Isomere komplexe Kobaltsalze, Ab-
sorptionsspektren 49, 28.

Isomorphe Salze, eine neue Reihe
50, 101.

K.

Kadmium, Legierung mit Antimon
50, 217.

— Legierung mit Kupfer 49, 301.

— Legierung mit Magnesium 49, 72.

— Legierung mit Natrium 50, 180.

— Revision des Atomgewichtes 49, 415.

— Verbindungen mit Thiokarbamid
49, 19.

Kadmiumkarbonat, gefälltes 50,
315.

Kaliumbleichchloride 51, 71.

Kaliumkarbonat, Kaustizierung mit
mit Kalk 51, 181.

Kaustizierung von Natriumkarbonat
und Kaliumkarbonat mit Kalk 51, 18.

Knallgaskette 51, 81. 245. 289. 356.

Kobalt, Chromate 49, 195.

— Revision d. Atomgewichtes 51, 171.

— Verbindungen mit Thiokarbamid
49, 21.

Kobaltnitrite, Vorlesungsversuch
49, 441.

Kobaltoxyd, anodischer Erzeugung
50, 326.

Kobaltsalze, Absorptionsspektren
49, 28.

— Hydrolyse 51, 126.

Kohlenoxyd, Einwirkung auf Sulfo-
cyankalium 49, 49.

Kohlenstoff, Einwirkungsgeschwin-
digkeit des Sauerstoffs, Kohlendi-
oxyds und Wasserdampfes auf —
50, 276.

Komplexe Kobaltsalze, Absorptions-
spektren 49, 28.

Konzentrationsketten siehe Sauer-
stoffkonzentrationsketten.

— siehe Wasserstoffkonzentrations-
ketten.

Kupfer, Legierung mit Kadmium
49, 301.

— Legierung mit Palladium 51, 223.

Kupferhydroxyd 50, 318.

Kupferoxyd, anodische Erzeugung
50, 322.

Kupfersalze, Verbindungen mit
Thiokarbamid und Xanthogenamid
49, 1.

L.

Lanthan, Atomgewichtsbestimmung
50, 257.

Legierungen von Antimon 49, 58.
72. 87. 284; 50, 127. 133. 145. 151.
171. 192. 247.

— — Aluminium 49, 311. 313.

— — Blei 50, 172.

— — Gold 50, 145. 151; 51, 391.

— — Kadmium 49, 72. 301; 50, 180.
117.

— — Kupfer 49, 72. 301; 51, 223.

— — Magnesium 49, 72. 77. 83. 87.
400.

— — Mangan 50, 117.

— — Natrium 50, 172. 180. 187. 192.

— — Nickel 49, 58. 92.

— — Palladium 51, 223. 315. 391.

— — Silber 49, 400; 50, 133; 51, 315.

— — Silicium 49, 92; 50, 117.

— — Thallium 50, 127. 133; 51, 328.

— — Wismut 49, 31. 83; 50, 133.
145. 171. 187; 51, 328.

— — Zink 49, 77. 384.

— — Zinn 49, 311.

Leitvermögen der Legierungen 51,
397.

Luft, Löslichkeit in Schwefelsäure
50, 382.

M.

Mangan, Revision des Atomgewichtes
51, 201.

— Verbindungen mit Silicium 50, 117.

— Verbindungen mit Thiokarbamid
49, 25.

Magnesium, Legierung mit Kadmium, Zink, Wismut und Antimon 49, 72.

— Legierung mit Silber 49, 400.

Magnesiumbromid, Ätherate 49, 207.

Magnesiumchlorid, Einwirkung v. Sauerstoff 51, 336.

— Einwirkung von Sauerstoff und Wasserdampf auf — 51, 369.

Magnesiumjodid, Ätherate 49, 34.

Meerwasser, Leitfähigkeit 49, 190.

Metallrhodanide, Verbindungen mit Basen 50, 1.

Metallsäureanhydride, Einwirkung des flüssigen Ammoniaks 50, 296.

Metazirkonsäure 49, 125.

Merkuribichromat 50, 229.

Mischkristalle von wasserfreiem Natriumsulfat, -Molybdat u. -Wolframat 50, 355.

Modifikation der Hydrogele 49, 125.

Molekulargröße, anorganischer Verbindungen in siedendem Chinolin 51, 236.

Molekulargrößen einiger anorganischer Körper 51, 96.

Molybdän, Halogenverbindungen 49, 418.

Molybdänsäuredihydrat, Darstellung 50, 320.

Monoätherat des Brommagnesiums 49, 207.

N.

Natrium, Legierungen mit Blei, — Kadmium, — Wismut, — Antimon 50, 171.

Natrium, saure Sulfate 49, 356.

Natriumkarbonat, Kaustizierung mit Kalk 51, 181.

Natrium-Sulfat, -Molybdat u. -Wolframat, — Die Mischkristalle 50, 355.

Neodym, Atomgewichtsbestimmung 50, 258.

Nickel, Legierungen mit Antimon 49, 58.

— Verbindungen mit Thiokarbamid 49, 22.

Nickelchromate 51, 348.

Nickeloxyd, anodische Erzeugung 50, 326.

Nickelsalze, Hydrolyse 51, 127.

Nickelsilicide 49, 92.

Nitrit-Ion und Gleichgewicht mit Nitrat und NO 50, 1.

O.

Oxydbildung u. Passivität 50, 321.

Oxalsäure, Gleichgewicht mit Beryllumoxyd und Wasser 49, 178.

Oxydtheorie d. Knallgaskette 51, 81.

P.

Palladium, Legierungen mit Gold 51, 391.

— Legierung mit Kupfer 51, 223.

— Legierungen mit Silber 51, 315.

Passivität bei anodischer Polarisation 50, 343.

— und Oxydbildung 50, 321.

Peroxyde des Wismuts 49, 432; 50, 210.

Platosalze, einiger schwefelhaltiger organischer Säuren 50, 439.

Plumbate, Konstitution 50, 107.

Plumbisulfat, Löslichkeit u. Oxydationspotential 51, 320.

Plumbioxyd, Löslichkeit und Oxydationspotential 51, 320.

Polyjodide der Alkalien 50, 403.

Praseodym, Atomgewichtsbestimmung 50, 257.

Q.

Quecksilber, Verbindungen mit Thiokarbamid 49, 13.

Quecksilberbichromat 50, 229.

Quecksilberoxychlorid, neue Entstehungsart 49, 336.

R.

- Reziproke Salzpaare, Darstellungsform 51, 132.
Rubidium, Sulfide 50, 67.

S.

- Salzablagerungen, ozeanische 51, 132.
Samarium, Atomgewichtbestimmung 50, 259.
Sauerstoff, Einwirkung auf Magnesiumchlorid 51, 336.
— und Wasserdampf, Einwirkung auf Magnesium — 51, 369.
Sauerstoffkonzentrationsketten 51, 295.
Saure Sulfate des Natriums 49, 256.
Schwefel, Molekulargröße 51, 96.
— und Eisen, Zustandsdiagramm 49, 320.
Schwefelwasserstoff, Einwirkung auf Sulfoeyankalium 49, 53.
Selen, Molekulargröße 51, 105.
— Verhalten gegen Licht u. Temperatur 50, 446.
Silber, Legierung mit Magnesium 49, 400.
Silber, Legierungen mit Palladium 51, 315.
— Legierungen mit Thallium, Wismut und Antimon 50, 133.
Silbermonochromat 51, 231.
Silberoxyd, anodischer Erzeugung 50, 326.
Silicium, Verbindungen mit Mangan 50, 117.
Siliciumfluorid, alkalimetrische Bestimmung in Fluoriden 51, 158.
Silicide des Nickels 49, 92.
Stickoxyd, Abhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit von der Temperatur 49, 227.
— Löslichkeit in Schwefelsäure 50, 382.
— Bildung bei hohen Temperaturen 49, 213.

Stickstoff, Einwirkung auf Sulfoeyankalium 49, 48.

Stöchiometrische Gesetze, Deduktion 49, 284.

Stöchiometrie zur Begründung der 50, 199.

Sulfate, saure des Natriums 49, 356.

Sulfoeyankalium, Einwirkg. einiger Gase bei höheren Temperaturen 49, 46.

T.

Thallium, Legierung mit Antimon 50, 127.

— Legierung mit Silber 50, 133.

— Legierung mit Wismut 51, 328.

Thalliumoxyde II 50, 158.

Thermodynamik des heterogenen hydrolytisch. Gleichgewichtes 50, 82.

Thiokarbamid, Verbindungen mit zweiwertigen Metallen 49, 13.

— Verbindungen mit Kupfersalzen 49, 1.

Thiosulfat bzw. Jodtiterstellung 49, 277.

V.

Vanado- und Vanadisalze, Eigenschaften 50, 49.

Vanadosalze, elektrolytische Darstellung 50, 49.

Verbindungen der Elemente 50, 309.

W.

Wasserdampf und Sauerstoff, Einwirkung auf Magnesiumchlorid 51, 369.

— Einwirkung auf Sulfoeyankalium 49, 51.

Wasserstoff, Einwirkung auf Sulfoeyankalium 49, 50.

Wasserstoffkonzentrationsketten 51, 293.

Wasserstoffsuperoxyd, Einwirkung auf Wismutsalze 50, 33.

Wismut, Legierung mit Aluminium 49, 313.

— Legierung mit Magnesium 49, 83.

— Legierung mit Natrium 50, 187.

— Legierung mit Silber 50, 133.

— Legierung mit Thallium 51, 328.

Wismutchromat 50, 235.

Wismutperoxyde 49, 432; 50, 210.

Wismutsalze mit Wasserstoffsulphoxyd 50, 33.

Wolfram, Halogenverbindungen 49, 148.

X.

Xanthogenamid, Verbindungen mit Kupfersalzen 49, 1.

Y.

Ytterbium, Atomgewichtsbestimmung 50, 261.

Yttrium, Atomgewichtsbestimmung 50, 262.

Z.

Zersetzungsgeschwindigkeit des Stickoxyds 49, 227.

Zink, Legierung mit Antimon 49, 384.

— Legierung mit Magnesium 49, 77.

— Verbindungen mit Thiokarbamid 49, 20.

Zinkkarbonat, basisches, gefälltes 50, 315.

Zinksalze, Hydrolyse 51, 128.

Zinn, Legierung mit Aluminium 49, 311.

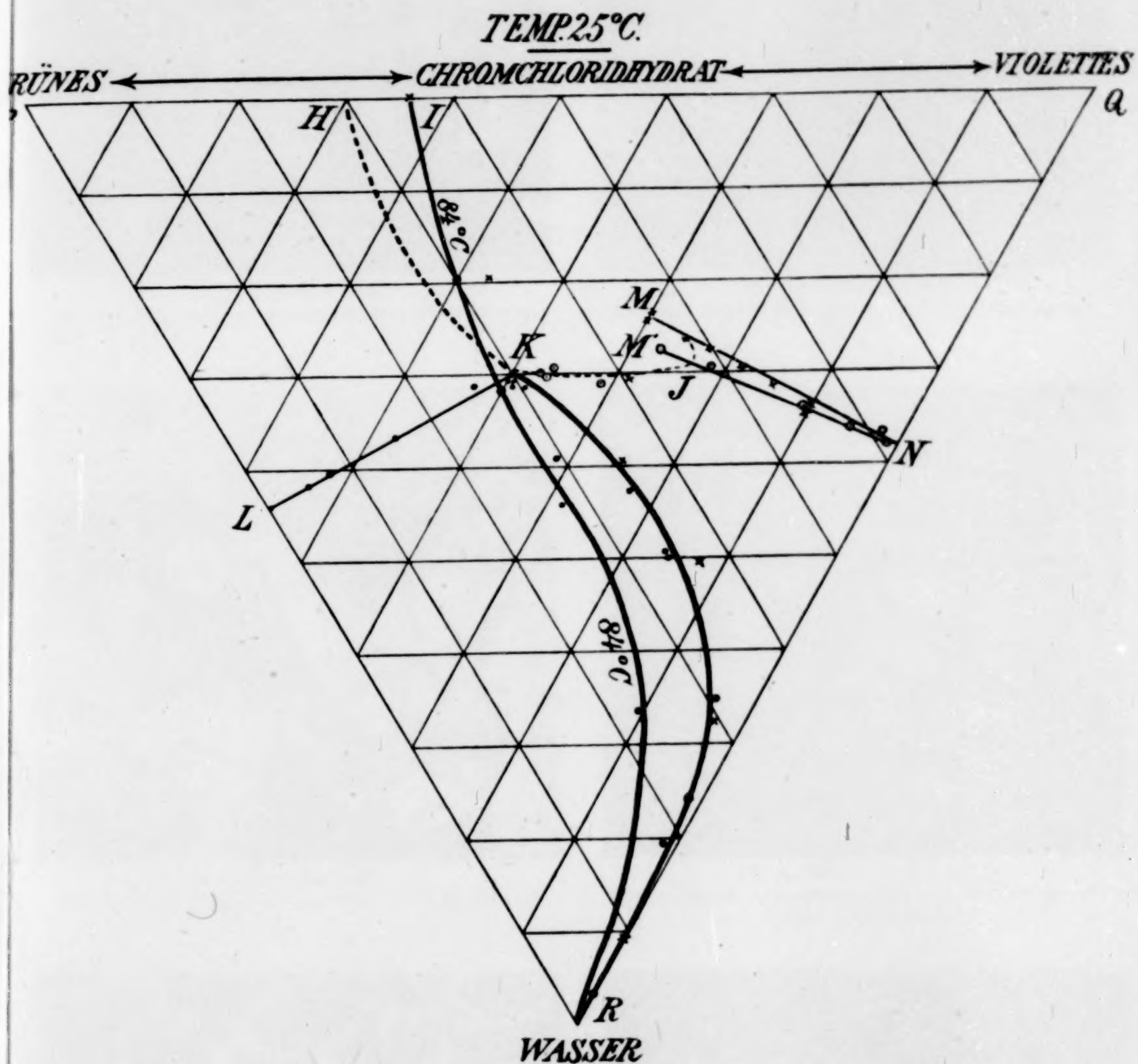
Zinnsalze, Hydrolyse 51, 124.

Zirkonsäure und Metazirkonsäure 49, 125.

Zustandsdiagramm von Eisen und Schwefel 49, 320.

— — Kalium- und Bleichlorid 51 71.

— — Legierungen siehe Legierungen.



J. OLIE jr.

THEORY OF THE CONIC SECTIONS



FIGURE 1

PLATE I

THEORY OF THE CONIC SECTIONS

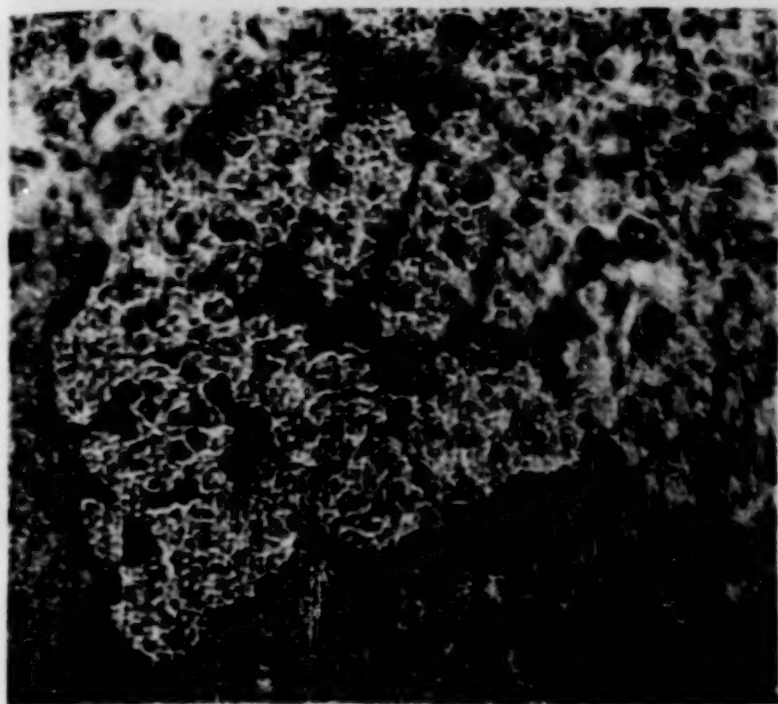


Fig. 1. Kupfer rein.
Mit conc. Salpetersäure geätzt. 70fache Vergrößerung.



Fig. 2. Palladium rein.
Mit conc. Salpetersäure geätzt. 70fache Vergrößerung.

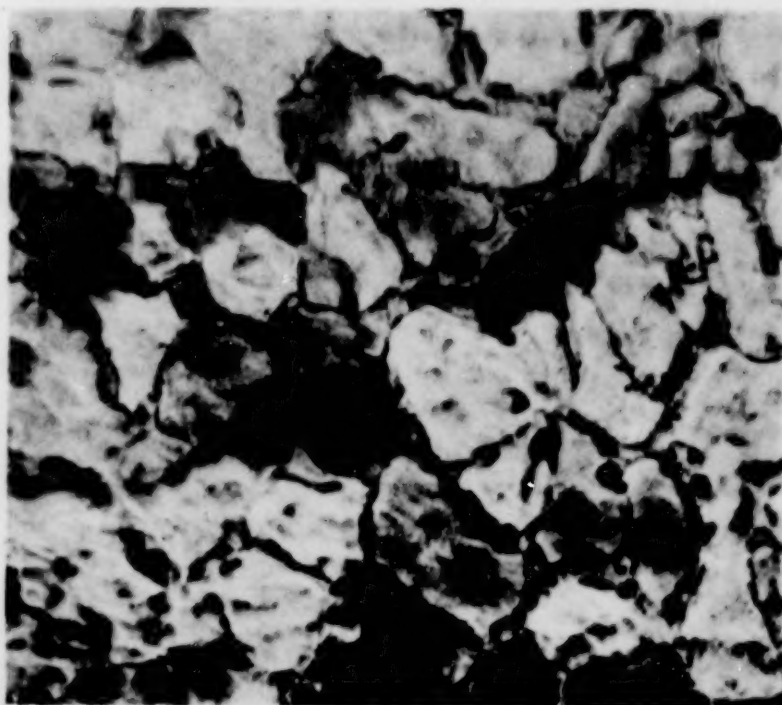


Fig. 3. 70% Cu + 30% Pd
Mit verdünnter Salpetersäure geätzt. 70fache Vergröß.

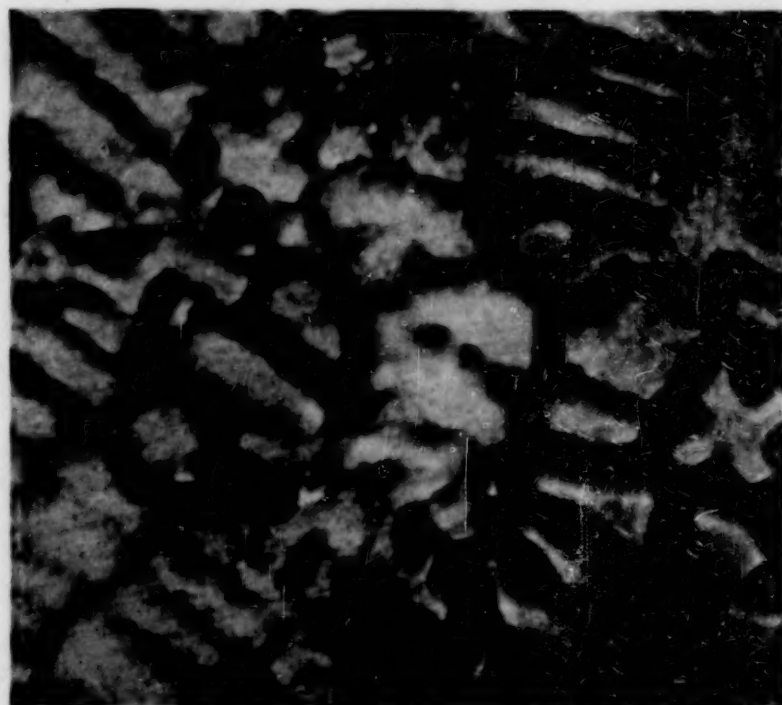


Fig. 4. 30% Cu + 70% Pd
Mit verdünnter Salpetersäure geätzt und dann überpoliert.
70fache Vergrößerung.

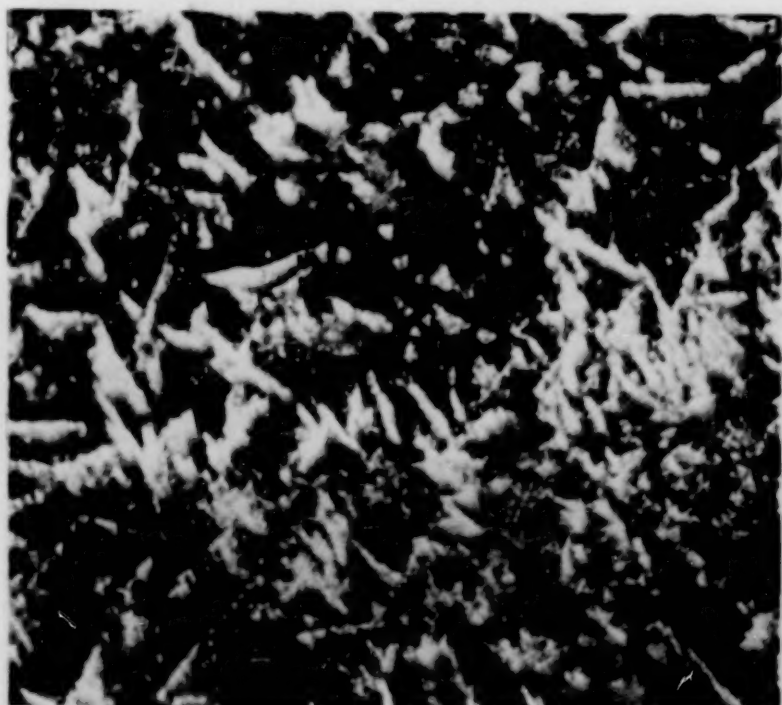


Fig. 5. 70% Cu + 30% Pd
Mit verdünntem Königswasser geätzt und dann überpoliert.



Fig. 6. 30% Cu + 70% Pd
Mit verdünntem Königswasser geätzt und dann überpoliert.
70fache Vergrößerung.

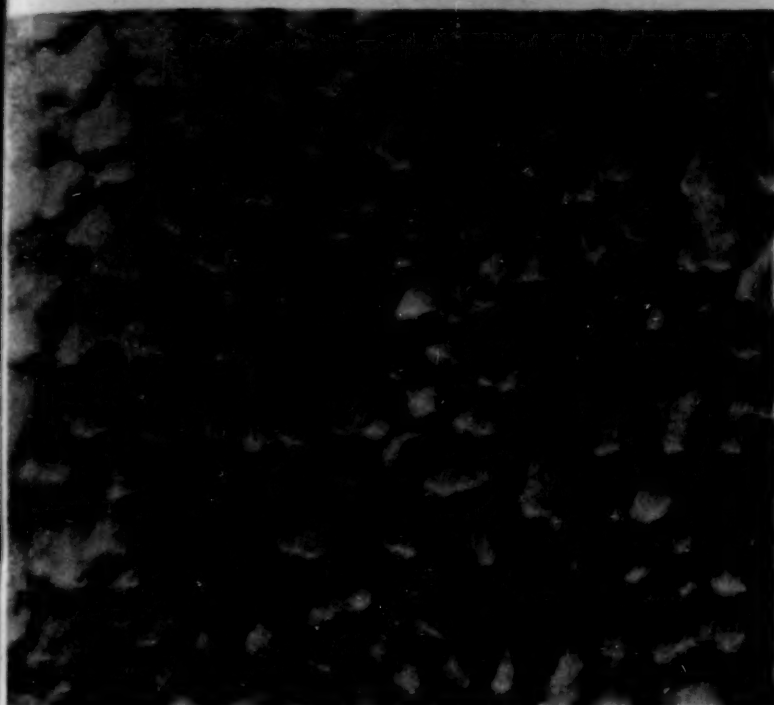


Fig. 1. 90% Ag + 10% Pd
Mit Salpetersäure geätzt. 70fache Vergrößerung.



Fig. 2. 70% Ag + 30% Pd
Mit Salpetersäure geätzt. 70fache Vergrößerung.



Fig. 3. 70% Ag + 30% Pd
Mit Königswasser geätzt. 70fache Vergrößerung.



Fig. 4. 40% Ag + 60% Pd
Mit Königswasser geätzt. 70fache Vergrößerung.



Fig. 5. 20% Ag + 80% Pd
Mit Salpetersäure geätzt. 70fache Vergrößerung.



Fig. 6. 10% Ag + 90% Pd
Mit Königswasser geätzt. 70fache Vergrößerung.



Fig. 1. 10% Au + 90% Pd. Durch Kochen mit conc. Salpetersäure geätzt und dann leicht überpoliert. 70fache Vergrößerung.

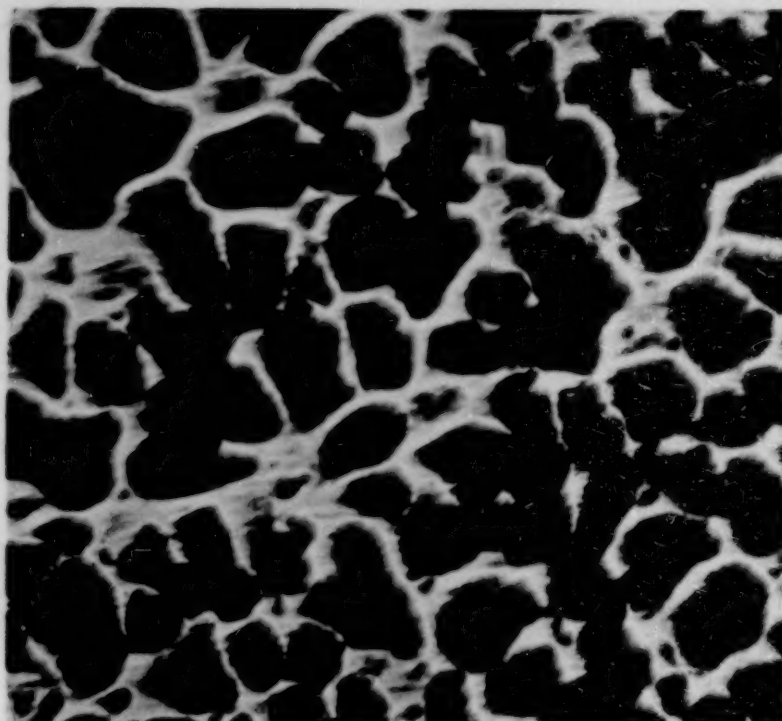


Fig. 2. 20% Au + 80% Pd. Durch Kochen mit conc. Salpetersäure geätzt und dann leicht überpoliert. 70fache Vergrößerung.



Fig. 3. 40% Au + 60% Pd. Mit verd. Königswasser geätzt. 70fache Vergrößerung.

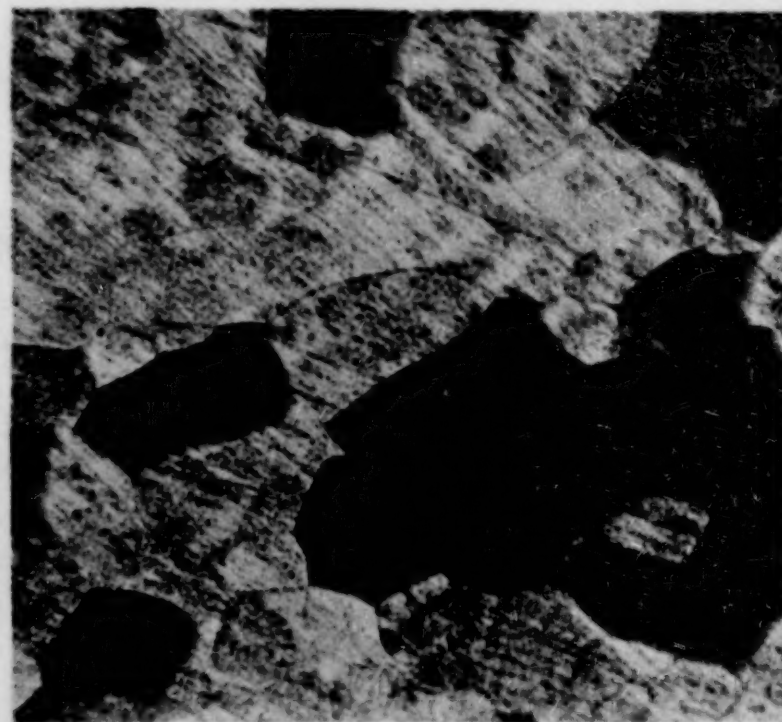


Fig. 4. 50% Au + 50% Pd. Mit verd. Königswasser geätzt. 70fache Vergrößerung.

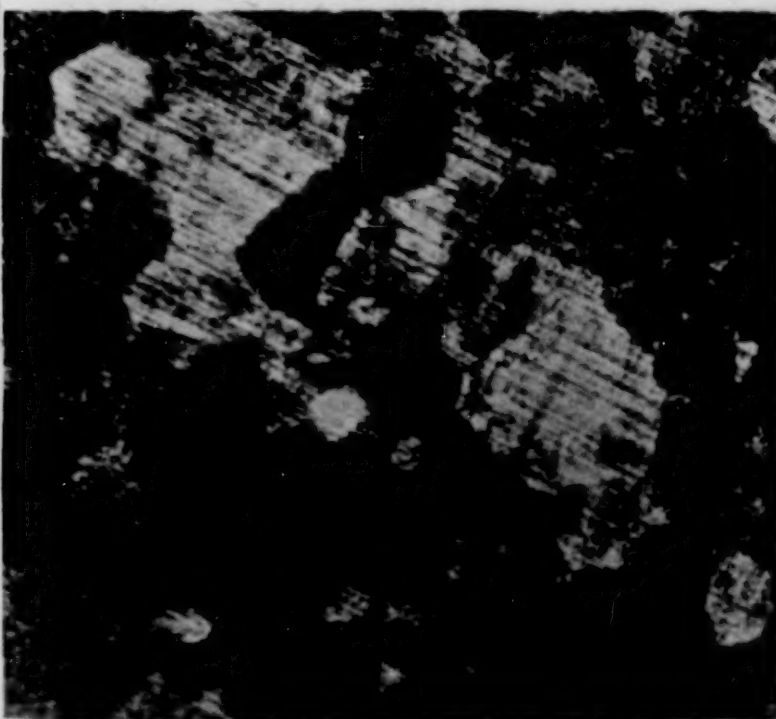


Fig. 5. 70% Au + 30% Pd. Mit verd. Königswasser geätzt. 70fache Vergrößerung.



Fig. 6. 90% Au + 10% Pd. Mit Bromwasser geätzt. 70fache Vergrößerung.

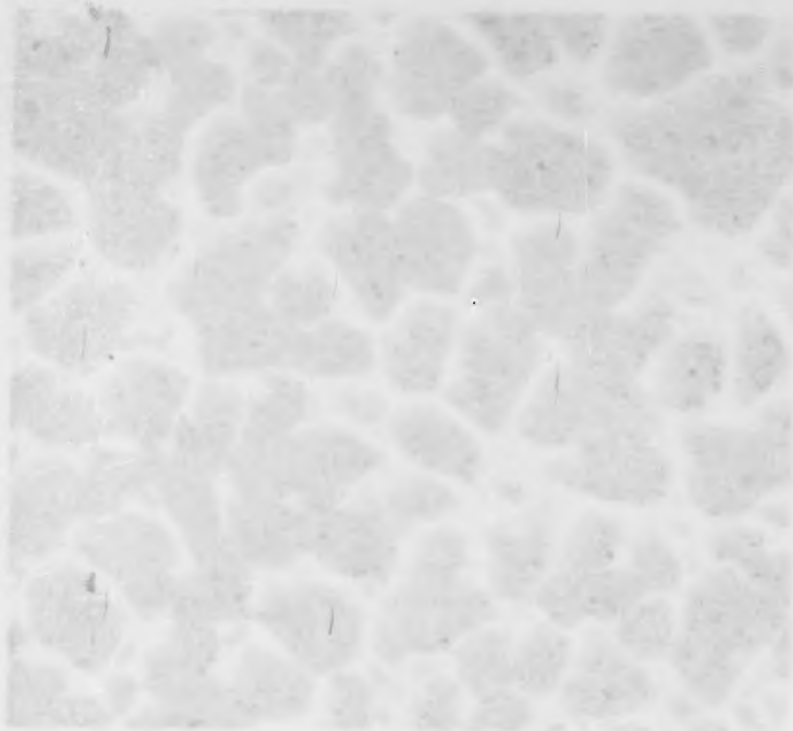


Fig. 1. 10% Na₂SO₄ in 10% H₂O. (Ostwald)



Fig. 2. 10% Na₂SO₄ in 10% H₂O. (Ostwald)



Fig. 3. 10% Na₂SO₄ in 10% H₂O. (Ostwald)



Fig. 4. 10% Na₂SO₄ in 10% H₂O. (Ostwald)



Fig. 5. 10% Na₂SO₄ in 10% H₂O. (Ostwald)



Fig. 6. 10% Na₂SO₄ in 10% H₂O. (Ostwald)

Zeitschrift für Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

R. ABEGG-Breslau, J. M. VAN BEMMEL-Leiden, M. BERTHELOT-Paris,
B. BRAUNER-Prag, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen,
W. CROOKES-London, A. DITTE-Paris, C. FRIEDHEIM-Bern, W. GIBBS-
Newport, F. HABER-Karlsruhe, W. HEMPEL-Dresden, J. H. VAN'T HOFF-
Berlin, S. M. JÖRGENSEN-Kopenhagen, F. KEHRMANN-Genf, K. KRAUT-
Hannover, F. W. KÜSTER-Charlottenburg, G. LUNGE-Zürich, J. W.
MALLET-Virginia, D. MENDELEJEFF-St. Petersburg, H. MOISSAN-Paris,
L. MOND-London, W. NERNST-Berlin, TH. W. RICHARDS-Cambridge,
Mass., H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM-Amsterdam, H. E. ROSCOE-London,
A. ROSENHEIM-Berlin, K. SEUBERT-Hannover, W. SPRING-Lüttich,
T. E. THORPE-London und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann und **Richard Lorenz**
in Göttingen in Zürich.



Hamburg und Leipzig.
Verlag von Leopold Voss.

Ausgegeben am 18. Dezember 1906. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band (ca. 30 Bogen) M. 12.—. Einzelpreis dieses Heftes M. 1.50.

Inhalt.

(Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt.)

	Seite
W. Guertler, Über die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen. XXXVII. Mit 21 Figuren im Text. (8. Oktober 1906.)	397
<hr/>	
Autorenregister für die Bände 49, 50, 51	434
Sachregister für die Bände 49, 50, 51	439
Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 51.	

Dieses Heft ist ausgegeben am 18. Dezember 1906.

Alle Rechte für alle Teile der Zeitschrift vorbehalten. Die Verlagsbuchhandlung.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten (bis 12. Dezember 1906):

- A. Altmann, Über die Einwirkung von Kohlendioxyd auf wässrige Bleiacetatlösungen. (19. November 1906.)
- Franz Fischer und Karl Massenez, Über die Darstellung von Ozon durch Elektrolyse. (21. November 1906.)
- A. Gutbier und R. Bünz, Über die Peroxyde des Wismuts. V. (25. November 1906.)
- K. van Emster, Über Dichte und Prozentgehalt wässriger Überchlorsäurelösungen. (27. November 1906.)
- W. Ostwald, Bericht der internationalen Atomgewichtskommission für 1907. (27. November 1906.)
- S. E. Moody, Die Hydrolyse von Ammoniumsalzen bei Gegenwart von Jodiden und Jodaten. (27. November 1906.)
- H. v. Wartenberg, Über das Cyan-Cyanwasserstoff- und Acetylgleichgewicht. (2. Dezember 1906.)
- S. E. Moody, Die jodometrische Bestimmung von Tonerde und von freier Säure in Aluminiumsulfat und Alaunen. (2. Dezember 1906.)
- F. A. Gooch und M. A. Phelps, Die Trennung von Arsen und Kupfer als Ammoniummagnesiumarsenate. (2. Dezember 1906.)
- E. Jännecke, Über eine neue Darstellungsform der van't Hoff'schen Untersuchungen über ozeanische Salzablagerungen. II. (7. Dezember 1906.)
- F. Eisner, W. Heller und Otto Ruff, Über die Darstellung und Eigenschaften von Fluoriden des sechswertigen Wolframs. (10. Dezember 1906.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge des Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Original-Arbeiten werden unter der Adresse

Professor Dr. Richard Lorenz. Zürich, Polytechnikum

erbeten. Sie werden in der Reihenfolge des Einganges abgedruckt, soweit nicht ein gröfserer Umfang, die Herstellung von Abbildungen, oder Übersetzungen Ausnahmen bedingen.

Die Korrektur der Abhandlungen, welche von aufereuropäischen Ländern einlaufen, wird — sofern nicht ein gegenteiliger Wunsch ausdrücklich auf dem Manuskript vermerkt ist — in der Redaktion gelesen, um das Erscheinen dieser Arbeiten nicht zu verzögern. Von allen anderen Abhandlungen erhalten die Herren Autoren Korrekturbogen mit der Bitte, dieselben nach Lesung an die

Buchdruckerei Metzger & Wittig in Leipzig, Hohe Strasse 1

zu schicken.

Den Herren Autoren werden auf Wunsch dreissig Sonder-Abdrücke ihrer Arbeiten umsonst geliefert, Mehrbedarf nur gegen Berechnung; die gewünschte Anzahl ist auf dem Manuskript oder auf der Korrektur zu vermerken; bei nachträglichen Bestellungen kann Lieferung auch gegen Berechnung nicht zugesichert werden. — Dringend wird gebeten, die Manuskriptblätter nur auf einer Seite zu beschreiben und Vorlagen für Abbildungen hiervon getrennt auf losen Blättern beizulegen.

Die Herren Autoren erhalten wie vom Text so auch von den Abbildungen Korrektur-Abzüge; ist keine Änderung vorgenommen, so ist deren Ausführung als korrekt anerkannt.

Die Zeitschrift für anorganische Chemie erscheint in zwanglosen Heften, die zu Bänden von etwa 30 Bogen zusammengefaßt werden. — Ein Band kostet M 12.—.